

**ΕΜΠ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ**

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΘΕΜΑ: ΕΚΒΟΛΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (HDPE)**



**ΦΟΙΤΗΤΗΣ : ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΒΟΥΡΛΑΚΗΣ**

**ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Α.ΜΑΜΑΛΗ**

**ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Μ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ**

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελ.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1:

1.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	
1.2	ΙΣΤΟΡΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ.....	
1.3	ΑΤΟΜΙΚΗ ΔΙΕΥΘΕΤΗΣΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	
1.4	ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	
1.4.1	ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ.....	
1.4.2	ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ.....	
1.4.3	ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ.....	
1.4.4	ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΚΑΠΟΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ.....	
1.5	ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ.....	
1.6	ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	
1.7	ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	
1.7.1	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ.....	
1.7.2	ΦΥΣΗ ΜΟΝΟΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	
1.7.3	ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ.....	
1.8	ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	
1.8.1	ΜΕΣΑ ΜΟΡΙΑΚΑ ΒΑΡΗ.....	
1.8.2	ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....	
1.8.3	ΣΤΕΡΕΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	
1.8.4	ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	
1.8.5	ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗ.....	
1.9	ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	
1.9.1	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ.....	
1.9.2	ΜΙΓΜΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ.....	
1.10	ΟΙΚΟΝΟΜΟΤΕΧΝΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ.....	
1.10.1	ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΟΛΥΟΛΕΦΙΝΩΝ.....	
1.10.2	ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ.....	

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2:

2.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΡΕΟΛΟΓΙΑ.....	
2.2	ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ.....	
2.3	ΑΠΛΕΣ ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΡΟΕΣ.....	
2.3.1	ΡΟΗ ΔΙΑΤΜΗΣΗΣ.....	
2.3.2	ΡΟΕΣ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ.....	
2.3.3	ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΡΟΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΤΗΓΜΑΤΩΝ ΣΕ ΑΓΩΓΟΥΣ.....	
2.4	ΠΡΟΦΙΛ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ.....	

2.5	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΥΝΑΜΕΩΝ ΣΕ ΡΟΕΣ.....
2.6	ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ.....
2.7	ΡΕΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ.....
2.7.1	ΡΕΥΣΤΑ.....
2.8	ΤΗΓΜΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....
2.8.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ.....
2.8.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ.....
2.8.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ.....
2.9	ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ .....

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3:**

3.1	ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....
3.2	ΕΛΑΣΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ.....
3.2.1	ΒΑΣΙΚΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΕΙΣ.....
3.3	ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΟΥΣ.....
3.3.1	ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΟΨΗ.....
3.3.2	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΟΨΗ.....
3.4	ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ.....
3.4.1	ΕΡΠΥΣΜΟΣ.....
3.4.2	ΧΑΛΑΡΩΣΗ ΤΑΣΕΩΝ.....
3.4.3	ΔΥΝΑΜΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ.....
3.5	ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....
3.5	ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ.....
3.6.1	ΜΟΝΤΕΛΟ MAXWELL.....
3.6.2	ΜΟΝΤΕΛΟ KELVIN Ή VOIGT.....
3.6.3	ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΥ MAXWELL-VOIGT.....
3.7	ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΝΤΟΧΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....
3.7.1	ΔΟΚΙΜΗ ΣΕ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟ.....
3.7.2	ΔΟΚΙΜΗ ΣΕ ΚΑΜΨΗ.....
3.7.3	ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΚΡΟΥΣΗ.....
3.7.4	ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΠΩΣΗ.....
3.8	ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....
3.8.1	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ.....

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4:**

4.1	ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....
4.2	ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ .....
4.3	ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΕΚΒΟΛΗ.....
4.3.1	ΕΚΒΟΛΗ ΙΝΩΝ.....
4.3.2	ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΕΜΦΥΣΗΣΗ.....

4.3.3	ΕΚΒΟΛΗ ΦΙΛΜ ΜΕ ΕΜΦΥΣΗΣΗ.....
4.4.4	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΦΙΛ.....
4.4.5	ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΜΕ ΕΚΒΟΛΗ.....
4.4.6	ΣΥΝΕΚΒΟΛΗ.....

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 5:**

---

5.1	ΜΟΝΟΚΟΧΛΙΟΣ ΕΚΒΟΛΕΑΣ.....
5.1.1	ΟΡΟΛΟΓΙΑ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΟΧΛΙΩΤΟΥ ΕΚΒΟΛΕΑΣ.....
5.2	ΤΥΠΟΙ ΡΟΩΝ ΚΟΧΛΙΩΤΟΥ ΕΚΒΟΛΕΑΣ.....
5.2.1	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΕΜΒΟΛΙΚΗΣ ΙΔΑΝΙΚΗΣ ΡΟΗΣ.....
5.2.2	ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΜΒΟΛΙΚΗΣ ΡΟΗΣ.....
5.3	ΕΙΔΗ ΚΟΧΛΙΩΝ ΕΚΒΟΛΕΑΣ.....
5.3.1	ΜΟΝΗΣ ΕΛΙΚΑΣ.....
5.3.2	ΚΟΧΛΙΕΣ ΦΡΑΓΜΟΥ.....
5.3.3	ΚΟΧΛΙΕΣ ΜΟΝΗΣ ΕΛΙΚΑΣ ΜΕ ΖΩΝΗ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ.....
5.4	ΙΣΧΥ ΚΟΧΛΙΩΤΟΥ ΕΚΒΟΛΕΑΣ.....
5.5	ΔΙΠΛΟΚΟΧΛΙΟΣ ΕΚΒΟΛΕΑΣ.....
5.5.1	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΔΙΠΛΟΚΟΧΛΙΟΥ ΕΚΒΟΛΕΑΣ.....
5.6	ΚΕΦΑΛΗ ΕΚΒΟΛΕΑΣ.....
5.7	ΜΗΤΡΕΣ ΕΚΒΟΛΕΑΣ.....
5.8	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΕΚΒΟΛΕΑΣ.....

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 6:**

6.1	ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΑ.....
6.1.1	ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ.....
6.2	ΣΤΟΧΟΙ ΣΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ.....
6.3	ΣΥΛΛΟΓΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ.....
6.4	ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ.....
6.4.1	ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΑΝΑ ΤΟΜΕΑ.....
6.5	ΔΙΕΘΝΗ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ.....
6.6	ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....
6.7	ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΤΗΝ Ε.Ε.....
6.8	ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ.....

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 7:**

7.1	ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ.....
7.2	ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ-ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ.....
7.2.1	ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΕΚΤΟΣ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΩΝ.....
7.3	ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ .....
7.3.1	ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΔΙΑΚΡΙΤΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....
7.3.2	ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΜΕ ΣΤΟΧΟ ΤΗΝ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΤΟΥΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ.....
7.3.3	ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ.....
7.4	ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ.....
7.4.1	ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ HDPE.....

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 8:**

8.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....
8.2	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....
8.3	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ.....
8.4	ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΚΑΙ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ.....
8.5	ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΕ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ.....
8.6	ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΟ-ΘΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΜΕΝΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ.....
8.7	ΠΗΓΕΣ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΓΙΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ.....

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 9:**

9.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....
9.2	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΜΒΟΛΗ ΜΕ ΕΜΦΥΣΗΣΗ.....
9.3	ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΕ ΜΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ ΜΕ ΚΥΜΑΙΝΟΜΕΝΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΟΥ ΥΛΙΚΟΥ.....
9.4	ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΟΚΙΜΗΣ ΤΕΛΙΚΟΥ ΠΡΟΙΟΝΤΟΣ (ΣΑΚΩΝ ΣΥΛΛΟΓΗΣ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ).....

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον υπεύθυνο της διπλωματικής εργασίας, Καθηγητή Αθανάσιο Μάμαλη και Αναπληρωτή Καθηγητή Μανώλη Μανωλάκο για την ευκαιρία που μου έδωσαν να συνεργαστώ μαζί τους, καθώς και για την καθοδήγηση του κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και την άριστη συνεργασία κατά τη συζήτηση των αποτελεσμάτων.

Επίσης ευχαριστώ τον υποψήφιο Διδάκτωρ Γεώργιο Κούζιλο για την πολύτιμη βοήθεια του κατά την οργάνωση της πειραματικής διαδικασίας ,τη βοήθεια του κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και τη συζήτηση των αποτελεσμάτων.

Ευχαριστώ, επιπλέον, όλους τους συνάδελφους και το διδακτικό προσωπικό του εργαστηρίου Τεχνολογίας Κατεργασιών του Ε.Μ.Π.

Πρέπει δε να ευχαριστώ την επιχείρηση πλαστικών <<Μπεκυρας & Υιοί>> και κυρίως τον Κ.Φώτη Μπεκυρα για την διαφωτιστικές λεπτομέρειες πάνω στη βιομηχανική εφαρμογή της εμβολής και κυρίως για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την τελεία συνεργασία μας κατά την διάρκεια της πρακτικής μου εξάσκησης .

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου και τους προσωπικούς μου φίλους για την αμέριστη ψυχική τους υποστήριξη. Αφιερώνω την εργασία αυτή στους γονείς μου, στο οποίους οφείλω και την πραγματοποίηση του ονείρου μου να γίνω Μηχανολόγος Μηχανικός .

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία χωρίστηκε σε τέσσερις θεματικές ενότητες. Στην πρώτη γίνεται μια συστηματική θεμελίωση των βασικών αρχών της επιστήμης των πολυμερών. Συγκεκριμένα στο Κεφαλαίο 1 (Εισαγωγή στα πολυμερή) προσεγγίζεται το πεδίο των πολυμερών με αποσαφήνιση βασικών εννοιών όπως : Κατάταξη αυτών, διαμόρφωση μακρομοριων, σύνθεση πολυμερών, Μοριακό βάρος αυτών, διαδικασίες πολυμερισμού, γενικά χαρακτηριστικά αυτών (κρυστάλλωση, υαλώδης μετάπτωση Κ.α.) και τέλος κλείνει επικεντρώνοντας στις πολυολεφινες και συγκεκριμένα στο πολυαιθυλένιο.

Στο 2 κεφαλαίο (ρεολογία πολυμερών) παρουσιάζεται ένα σημαντικό κομμάτι της κατανόησης της κατεργασίας των πολυμερών, η υπολογιστική ρεολογία. Καθορίζονται οι πρότυπες ροές πολυμερικών τηγμάτων, χαρακτηριστικών δυνάμεων σε ροές και τέλος ο ρεολογικός χαρακτηρισμός πολυμερών.

Στο 3 κεφαλαίο (Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών) εξετάζονται οι σημαντικότερες ιδιότητες που καθορίζουν την απόκριση των πολυμερικών υλικών υπό την επίδραση εξωτερικών μηχανικών επιδράσεων είτε είναι φορτία επεξεργασίας, είτε φορτία λειτουργίας. Επίσης καθορίζεται τι είναι ελαστομερή, ιξωδοελαστική συμπεριφορά πολυμερών και τα προσεγγιστικά ιξωδοελαστικά μοντέλα πολυμερών. Τέλος δεδομένου ότι η δουλειά ενός μηχανικού είναι ο καθορισμός επιτρεπτών τάσεων και αντίστοιχα παραδεκτών παραμορφώσεων, παραθέτονται στοιχειά αντοχής πολυμερών και μέθοδοι δοκιμών.

Εν συνεχεία στην θεματική ενότητα Β δίνονται οι σημαντικότερες μέθοδοι επεξεργασίας πολυμερών (Κεφαλαίο 4) με έμφαση στα τεχνολογικά χαρακτηριστικά της εμβολής (Κεφαλαίο 5).

## SUMMARY

The followed ms project is constitute by four section all part of the same scientific field. Starting with section A which illustrates the fundamental definitions of the scientific field of polymers. In section B which is a parted by two chapters. The first of these chapter is about the most common used industrial method of treating polymers from raw material to final products .And in the second chapter all the technological characteristic of extraction.

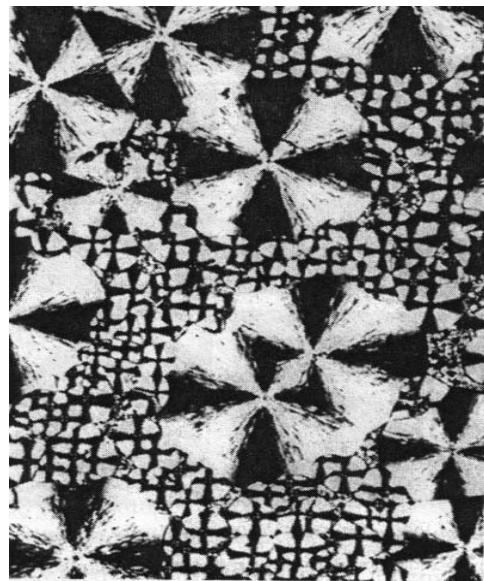
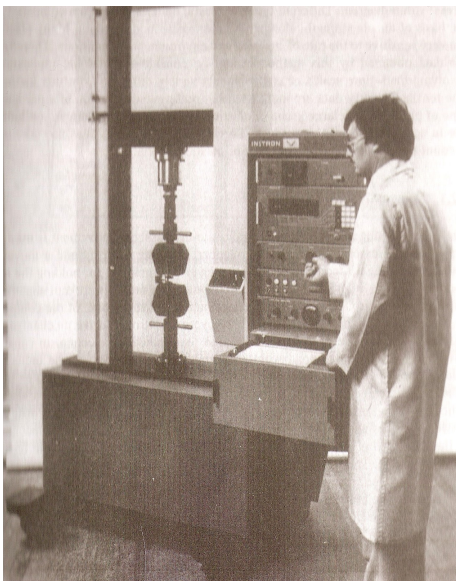
Then section C is about the efforts that has been done in the last decade in the field of recycling plastics and specific polymeric material which is been circulated to be the biggest persistence of the used plastic both in industry and domestic use. The emphasis is on the new technologies and methods that can provide us with recycled polymer (specific HDPE) of trade quality and in a low cost.Finally the last chapter of this section is about the standardization of these new recycled materials and the method that been used to test there mechanical and technical characterizes.

The final section D is the results of a experiment that been held in a small enterprise which produces plastic sacks for household waste collection with the method of blown film extruction using as raw material HDPE/LDPE 75/25 mixed with 12-18% recycled material of product scrap. During the test we produced samples of plastic sacks with different percetance of recycled and then we did tests according the Hellenic standard ELOT EN 13592. These venture wanted to record if the increase of the use of recycled material which is of course less expensive and environmental friendly can provide product of law cost with similar characteristic accord the standardization as the products of raw material.



## **ΕΝΟΤΗΤΑ Α:**

### **ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ**



## **ΚΕΦΑΛΑΙΑ:**

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 (ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ)**

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 (ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ)**

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 (ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ)**

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1**

## **ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ**

## 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από τις αρχές του αιώνα μας παρατηρήθηκε μια μετάθεση με κατεύθυνση από τα παραδοσιακά βασικά βιομηχανικά αγαθά σε νέα τεχνικά υλικά, που ουσιαστικά είναι ακόμα σε εξέλιξη. Η ανάγκη αυτή έγινε επιτακτική δε, κατά το πέρας του Β΄ παγκόσμιου πόλεμου, καθώς πλέον η στροφή προς νέα υλικά δεν επέβλεπε μόνο στην παρασκευή υλών για υποκατάσταση φυσικών πρώτων υλών, αλλά και στην παρασκευή νέων υλικών με καθορισμένες φυσικές και τεχνολογικές ιδιότητες, τις οποίες κατά κανόνα δε συναντάμε στα φυσικά προϊόντα. Αυτές τις καινούργιες ιδιότητες των νέων υλικών επέβαλαν οι ανάγκες της σύγχρονης τεχνικής εξέλιξης. Και η ραγδαία αύξηση του ρυθμού παραγωγής.

Μια οικογένεια τέτοιων νέων υλικών, που καλύπτει και τις περισσότερες από τις τεχνητές ύλες από άποψη χημικής συνθέσεως και τεχνολογικών ιδιοτήτων είναι τα πολυμερή. Το όνομα πολυμερές είναι μια σύνθετη λέξη, το πρώτο συνθετικό είναι το πρόθεμα "πολύ" και το δεύτερο το όνομα του ή των μονομερών από τα οποία προήλθε το πολυμερές.

## 1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η επιστήμη των πολυμερών "γεννήθηκε", πραγματικά, τη δεκαετία του 20, όταν ο Γερμανός χημικός Hermann Staudinger εισήγαγε για πρώτη φορά την έννοια του μακρομορίου. Και απέδειξε ότι είναι ενώσεις που αποτελούνται από μακριές και με τάξη οργανωμένες αλυσίδες και όχι από κολλοειδή σωματίδια ή κυκλικές ενώσεις όπως πολλοί επιστήμονες πίστευαν προηγούμενα. Ο ίδιος ελάβε το βραβείο Νόμπελ το 1953.

Ωστόσο, δε θα πρέπει να υποτιμηθεί η συμβολή κι άλλων μελετητών, οι οποίοι από τα μέσα του 19 αιώνα εργάστηκαν στο ίδιο ερευνητικό πεδίο:

- Πρώτος το 1832 ο γάλλος Hendri Braconnot, παρασκεύασε νιτρική κυτταρίνη, η βιομηχανική παραγωγή της οποίας άρχισε το 1846, μετά από βελτιώσεις του Christian Freidrich Schonbein.
- Το 1838, ο Γάλλος χημικός Henri Victor Renault παρατήρησε το σχηματισμό στερεής ουσίας, από βινυλοχλωρίδιο, μετά από έκθεση στο φως.
- Το 1839 οι Goodyear και Hancock ανακαλύπτουν το βουλκανισμό του φυσικού ελαστικού. Από το βουλκανισμό με προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων θείου (30-50%) παρασκευάζεται λίγο αργότερα ο εβονίτης.
- Το 1870, με τη συνδυασμένη ερευνά των John Wesley και Isaiah S. Hyatt, παρασκευάζεται το πρώτο θερμοπλαστικό, η συνθετική νιτρική κυτταρίνη (celluloid). Η σύνθεση της στηρίχθηκε στην πλαστικοποίηση της νιτρικής καμφοράς.
- Η αναζήτηση υποκατάστατων εύφλεκτης κυτταρίνης από σταθερότερα υλικά, οδήγησε στη σύνθεση της καζείνης.
- Το 1910 ο Leo Hendrik Baekeland συνέθεσε την πρώτη θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη, το βακελίτη.
- Το 1924 από τη βισκόζη (αλκαλικό διάλυμα των ξανθογονικών εστέρων της κυτταρίνης), με εξώθηση της από λεπτή σχισμή
- και μορφοποίηση της σε φιλμ, λαμβάνεται η κελοφάνη ή σελοφάν.

Τέλος το 1947 όπου η IUPAC οργάνωσε το πρώτο διεθνές συνέδριο πολυμερών στη Λιέγη. Στο συνέδριο αυτό η Χημεία των πολυμερών καθιερώθηκε ως ξεχωριστός κλάδος. Δίνοντας και τον ορισμό των πολυμερών:

“Πολυμερές είναι κάθε ουσία ,που τα μόρια αυτής χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων ,που αποκαλούνται δομικές μονάδες,ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό,σε ένα ικανοποιητικό αριθμό,ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα

σύνολο ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή περισσότερων τέτοιων δομικών μονάδων.”

Τέλος, σήμερα η εκτενής ερευνά της επίδρασης της μακρομοριακής δομής στις ιδιότητες οδηγεί στην παρασκευή πληθώρας νέων συνθετικών υλικών που κατακλύζουν την αγορά.Επομένως δεν είναι καθόλου υπερβολικός ο χαρακτηρισμός του Ιταλού καθηγητή Guilio Natta:

“ Αν επρόκειτο να χαρακτηριστεί ο αιώνας μας από τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο,όπως στο παρελθόν η εποχή του λίθου και η εποχή του χαλκού,θα έπρεπε να ονομαστεί η εποχή των πολυμερών ”

## 1.3 ΑΤΟΜΙΚΗ ΔΙΕΥΘΕΤΗΣΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

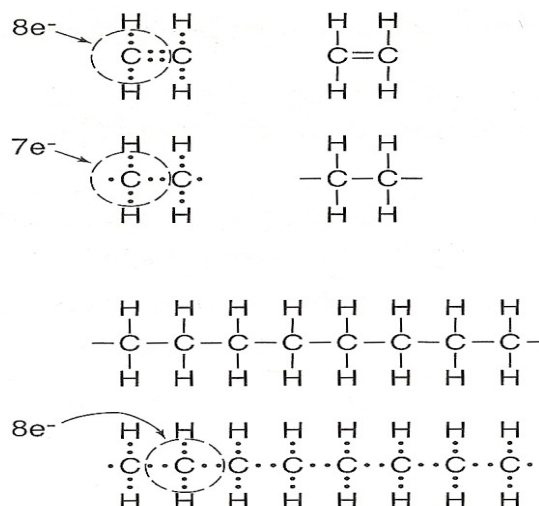
### ο Ατομικοί δεσμοί

Μεταξύ γειτονικών μορίων, οποία και αν είναι η μάζα τους, αναπτύσσονται δυνάμεις οφειλόμενες σε μοριακές αλληλεπιδράσεις. Στις ενώσεις της ανόργανης χημείας δεν παίζουν σπουδαίο ρόλο, λόγω της μικρής ισχύος των αναπτυσσομένων δυνάμεων,γι αυτό και χαρακτηρίζονται ως δευτερεύοντες δεσμοί. Στην περίπτωση των μακρομορίων όπου ο αριθμός των δομικών μονάδων είναι μεγάλος της τάξεως των μερικών χιλιάδων, κάθε μόριο υφίσταται την επίδραση ενός μεγάλου αριθμού δράσεων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της πολυπλοκότητας των δεσμών σε ένα μακρομόριο αποτελεί το γεγονός ότι η απαραίτητη ενέργεια θραύσεως όλων των δευτερευόντων δεσμών είναι κατά πολύ υψηλότερη της ενέργειας ομοιοπολικού δεσμού.

Στα πολυμερή αναπτύσσονται τρία είδη χημικών δεσμών :

#### • **Ομοιοπολικό δεσμο:**

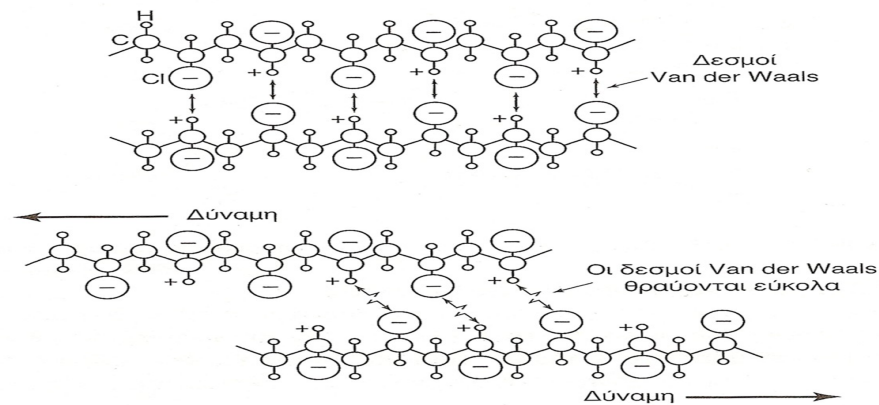
Οι ομοιοπολικοί δεσμοί κυριαρχούν κατά μήκος του κύριου άξονα της πολυμερικής αλυσίδας και είναι πολύ ισχυροί.Προκύπτουν από την αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων μεταξύ δυο ατόμων,όποτε δημιουργείται σταθερή,κοινή ηλεκτρονική οκτάδα ανά άτομο.Ο δεσμός είναι εντοπισμένος και κατευθυνόμενος (Σχήμα 1.3.α).



Σχήμα 1.3.α Ομοιοπολικός δεσμός

- **Δεσμοί Van der Waals**

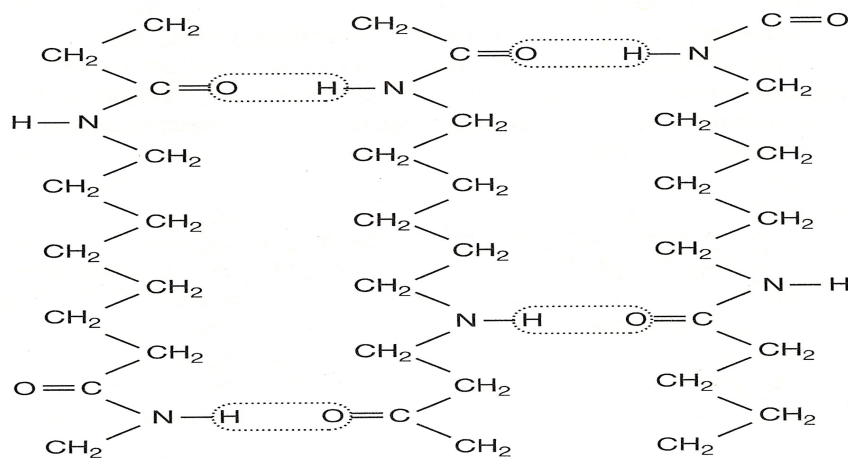
Πρόκειται για ασθενείς δεσμούς, ηλεκτροστατικής φύσεως, οι οποίοι είναι ανάλογοι του αντίστροφου της έκτης δύναμης της απόστασης ανάμεσα στα δίπολα. Αναπτύσσονται μεταξύ των μακρομορίων, αλλά η δράση τους είναι μεγαλύτερης σημασίας σε πολυμερή χωρίς πολικές ομάδες (Σχήμα 1.3.β).



Σχήμα 1.3.β Δεσμός Van der Waals.

- **Δεσμοί υδρογόνου ή γέφυρες υδρογόνου**

Είναι δεσμοί ηλεκτροστατικής φύσεως, και οφείλονται στην έλξη δίπολων. Αναπτύσσονται μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου, που αποτελεί το θετικό πόλο ενός δίπολου (H-X) και ενός δεύτερου ατόμου (Y) μεγάλης ηλεκτραρνητικότητας ενωμένου με άτομο άνθρακα. Πρόκειται δηλαδή για γέφυρα μεταξύ δυο ατόμων και μπορεί να λαμβάνει χώρα ενδομοριακά αλλά και διαμοριακά (Σχήμα 1.3.γ).



Σχήμα 1.3.γ Δεσμοί υδρογόνου ή γέφυρες υδρογόνου

## 1.4 ΚΑΤΑΤΑΞΗ - ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Στην απλούστερη περίπτωση ένα πολυμερές αποτελείται από μια απλή επαναλαμβανόμενη μονάδα, που ονομάζεται mer, τέτοια πολυμερή είναι τα **γραμμικά** :



Τα πολυμερή με την ίδια επαναλαμβανόμενη μονάδα (mer) λέγονται **ομοπολυμερή** (homopolymers). Πολυμερή με πάνω από μια επαναλαμβανόμενη μονάδα λέγονται **συμπολυμερή** (copolymers).

Τα συμπολυμερή ανάλογα με την κατανομή των μονομερών μονάδων χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- **Στατιστικά συμπολυμερή:** Σχηματίζονται όταν οι δομικές μονάδες ενσωματώνονται στο μακροάλυσο κατά τυχαίο τρόπο.



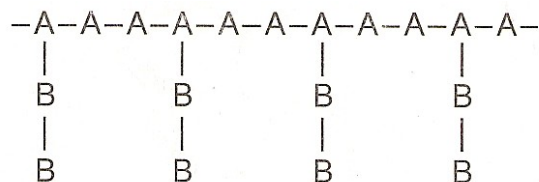
- **Εναλλασσόμενα συμπολυμερή:** Λαμβάνονται όταν ίσος αριθμός των δυο μονομερών ενσωματώνονται στη μακροάλυσο με ένα κανονικά εναλλασσόμενο τρόπο.



- **Συσταδικά συμπολυμερή:** Προκύπτουν όταν τα μονομερή εισέρχονται στη μακροάλυσο ως συστάδες των μονομερών A και B .



- **Ενοφθαλμισμένα ή εμβολιασμένα συμπολυμερή:** Είναι επίσης συσταδικά ή αδρομερή συμπολυμερή με τη διάφορα ότι οι συστάδες του ενός μονομερούς διευθετούνται ως διακλαδώσεις κατά μήκος της ομοπολυμερούς αλύσου του αλλού πολυμερούς.



- **Στερεοσυσταδικά συμπολυμερή:** Είναι μια ειδική κατηγορία συσταδικών συμπολυμερών ,τα οποία σχηματίζονται από ένα μονομερές και η διάφορα της κάθε συστάδας είναι η τακτικότητα τους .

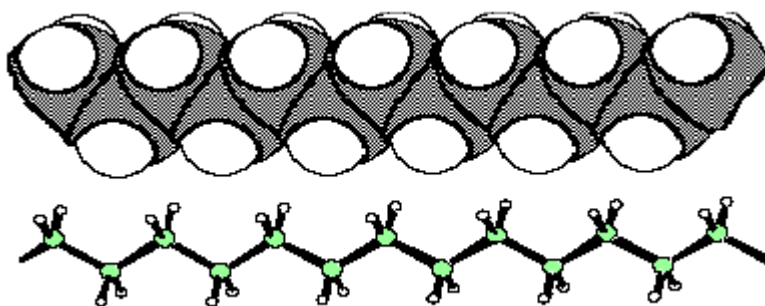
## 1.4.1 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ

Οι πολυμερικές αλυσίδες ως προς την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας διακρίνονται σε:

### **α) ΓΡΑΜΜΙΚΑ ή ΜΟΝΟΔΙΕΥΘΥΝΤΙΚΑ (Linear polymers)**

Στα γραμμικά πολυμερή τα μακρομόρια είναι μακριές αλυσίδες αποτελούμενες από σκελετικά άτομα στα οποία "κρέμονται" οι υποκατάστατες. Το απλούστερο παράδειγμα γραμμικού πολυμερούς είναι το HDPE. (Σχήμα 1.4.1.α)

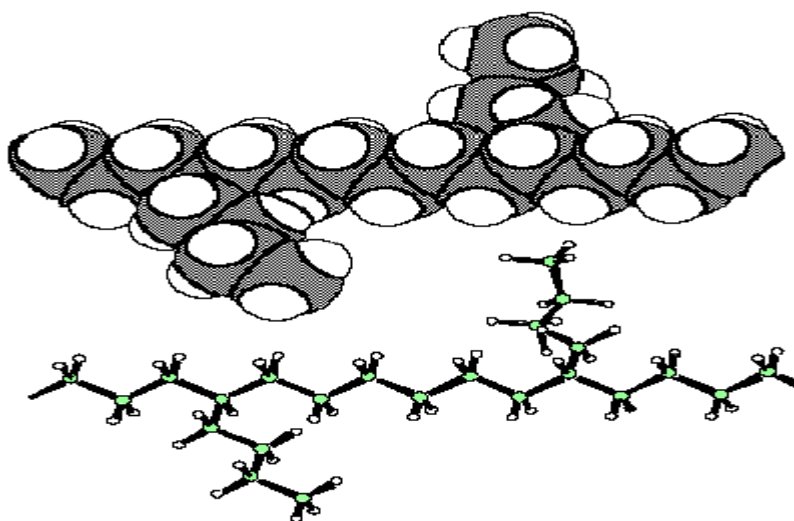
Υποομάδες των γραμμικών είναι τα **σκαλωτά πολυμερή** (Ladder polymers) στα οποία το γραμμικό μόριο έχει σχήμα ανεμόσκαλας. Επειδή δε τα σκαλωτά είναι πλήρως αδιάλυτα συνεπώς δύσκληστα για συνήθεις εφαρμογές, γι' αυτό αναπτύχθηκαν τα **ημισκαλωτά πολυμερή**.



Σχήμα 1.4.1.α ΓΡΑΜΜΙΚΑ ή ΜΟΝΟΔΙΕΥΘΥΝΤΙΚΑ

### **β) ΔΙΑΚΛΑΔΙΖΟΜΕΝΕΣ (Branched polymers)**

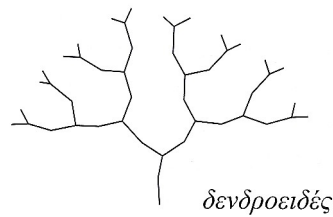
Παράδειγμα διακλαδιζόμενου πολυμερούς είναι το LDPE, όπου οι διακλαδώσεις κατανέμονται κατά μήκος της αλυσίδας με αποτέλεσμα να αυξάνουν τον όγκο και να ελαττώνουν την πυκνότητα του πολυμερούς. (Σχήμα 1.4.1.β1)



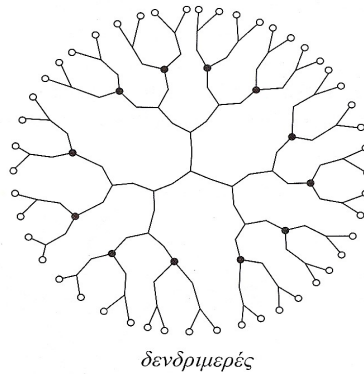
Σχήμα 1.4.1.β1 ΔΙΑΚΛΑΔΙΖΟΜΕΝΕΣ



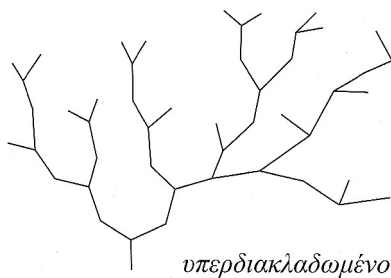




Τα δενδριμερή έχουν μάλλον σφαιρική συμμετρία στο χώρο, αφού η ανάπτυξη τους γίνεται από ένα κεντρικό πυρήνα (πολυδραστικό μόριο), όπως στα αστεροειδή, με τη διαφορά ότι συνεχίζει ακτινώτα με τη συνεχή δημιουργία νέων κλάδων.



Τα υπερδιακλαδωμένα μακρομόρια φέρουν πολλούς κλάδους, οι οποίοι όμως δεν ξεκινούν από ένα κεντρικό πυρήνα όπως στα δενδριμερή. Έτσι θα μπορούσαν να παραλληλισθούν περισσότερο με τα κτενοειδή, όμως και πάλι οι κλάδοι δεν ξεπροβάλουν από μια κεντρική γραμμική μακρομοριακής αλυσίδας.



## 1.4.2 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ

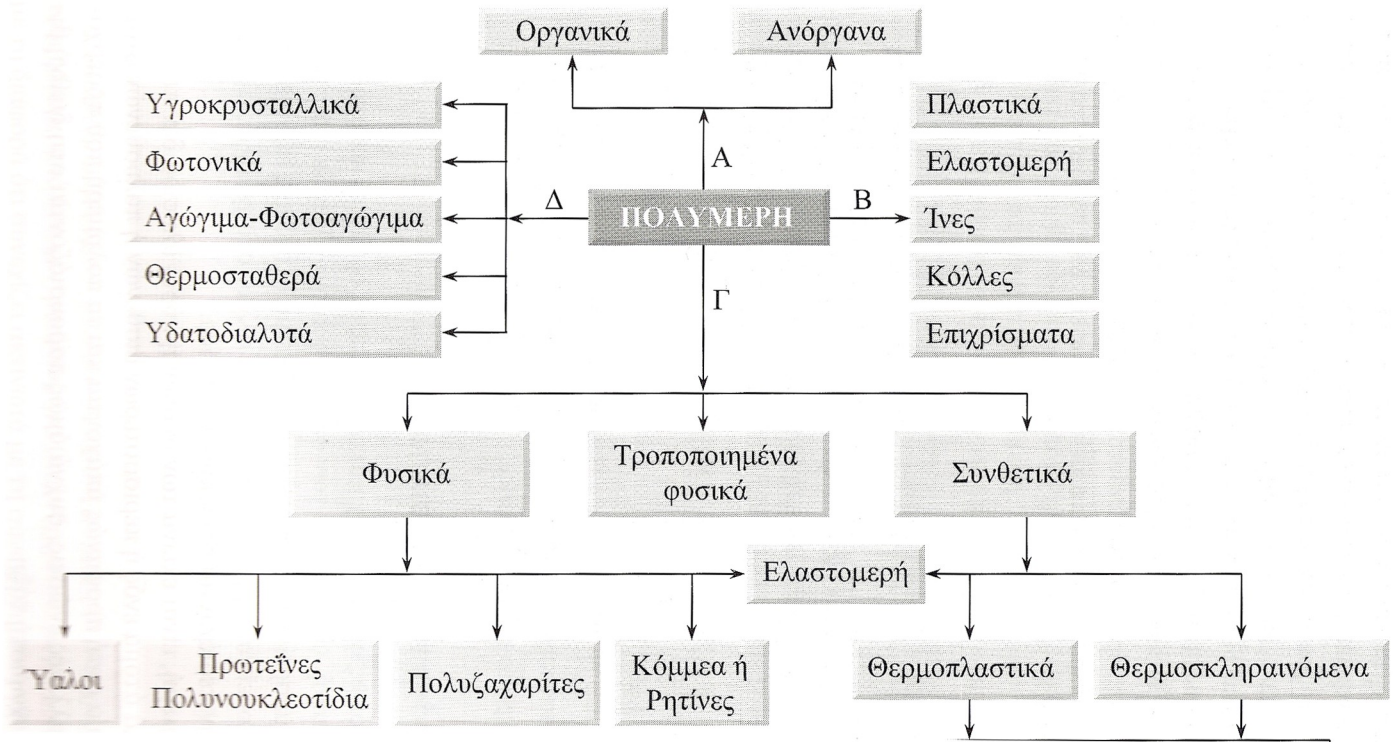
Διακρίνονται σε φυσικά, τροποποιημένα και συνθετικά πολυμερή.

- **Φυσικά πολυμερή** είναι η κυτταρίνη, το άμυλο, οι πρωτεΐνες, το φυτικό ελαστικό και ύαλοι.
- **Τροποποιημένα φυσικά πολυμερή** είναι η οξική και νιτρική κυτταρίνη, η αναγεννημένη κυτταρίνη.
- **Συνθετικά πολυμερή** είναι όλα τα πολυμερή που επινοήθηκαν και παρασκευάστηκαν και συνεχίζουν να παρασκευάζονται από τον άνθρωπο με στόχο να χρησιμοποιηθούν ως

υποκατάστατα υλικά άλλων παραδοσιακών υλικών (πολυολεφίνες, πολυαμίδια, πολυεστέρες, σιλικόνες).

### 1.4.3 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Εξαιτίας της ανομοιομορφίας στη λειτουργία και δομή των μακρομορίων ένας εύχρηστος τρόπος ομαδοποίησης τους είναι ο εξής (Σχημα 1.4.3.α):



Σχημα 1.4.3.α Κατάταξη πολυμερών

Τα φυσικά πολυμερή έχουν συνήθως πιο πολύπλοκη δομή από τα συνθετικά. Τα συνθετικά πολυμερή παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας των πολλαπλών τεχνολογικών εφαρμογών τους. Τα συνθετικά με βάση τον τρόπο μορφοποίησής τους διακρίνονται σε **θερμοπλαστικά** και **θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοστατικά**.

Ένα **θερμοπλαστικό πολυμερές** (αναφέρεται συχνά και ως πλαστικό) είναι γραμμικό ή διακλαδιζόμενο, γίνεται μαλακό και ευκατέργαστο όταν θερμανθεί πάνω από μια χαρακτηριστική θερμοκρασία. Ψυχόμενο γίνεται πάλι σκληρό και δύσκαμπτο. Είναι δυνατόν να χυτευθούν και να επαχτευθούν πρακτικά σε οποιαδήποτε μορφή, με τη χρήση διάφορων τεχνικών αποτελούν την μεγαλύτερη πλειοψηφία των πολυμερών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Γενικά τα θερμοπλαστικά δεν αποκτούν εύκολα κρυσταλλική δομή καθώς ψυχόμενα σταθεροποιούνται. Αυτό απαιτεί τη διευθέτηση των μακρομορίων, που στην υγρή κατάσταση είναι ιδιαίτερα πεπλεγμένα. Τα θερμοσταθερά πολυμερή που κρυσταλλούνται δεν σχηματίζουν απόλυτα κρυσταλλικές δομές, αλλά ημικρυσταλλικές με κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Ένα θερμοπλαστικό υλικό μαλακώνει σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και κατόπιν μπορεί να διαμορφωθεί, νώ με ψύξη σταθεροποιείται σε αυτή τη μορφή.

Αντίθετα ένα **θερμοσκληραινόμενο υλικό** καθίσταται μόνιμως σκληρό όταν θερμαίνεται πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία. Τα υλικά αυτά γενικά έχουν υψηλότερη φθορά από τριβή και μεγαλύτερη σταθερότητα διαστάσεων σε σύγκριση με τα θερμοπλαστικά, τα οποία έχουν καλύτερες ελαστικές και κρουστικές ιδιότητες. Σε αντίθεση με τα θερμοπλαστικά, τα θερμοστατικά πολυμερή, όπως η ονομασία τους

υπονοεί, αλλάζουν από εύτηκτα,ευδιάλυτα προϊόντα σε πολύ δύσχηρστα σταυροπολυμερή,που δεν διαμορφώνονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της διασύνδεσης (cross linking).

Τα **ελαστομερή** είναι κοινή υποομάδα των συνθετικών και των φυσικών πολυμερών.Είναι δικτυωμένα ελαστικά πολυμερή, που είναι δυνατόν να εκταθούν εύκολα από 3 έως 10 φορές σε σχέση με τις αρχικές τους διαστάσεις, τις οποίες επανακτούν αμέσως όταν παύει η έκταση τους. Η πολύ χρήσιμη αυτή ιδιότητα είναι αποτέλεσμα της μοριακής δομής, ενός δικτυώματος με χαμηλής πυκνότητας σημείων διασύνδεσης. Οι ελαστικές αλυσίδες του πολυμερούς εκτείνονται, αλλά ωστόσο δεν διαρρέουν εξαιτίας των δεσμών που σχηματίζουν στο δικτύωμα, ενώ επιστρέφουν στις αρχικές τους διαστάσεις, όταν αφαιρεθεί η τάση. Τα ελαστομερή δεν αναδιαμορφώνονται μετά το σχηματισμό τους και αποσυντίθεται με θέρμανση.

Επίσης τα πολυμερή που έχουν τη δυνατότητα να κρυσταλλωθούν ονομάζονται **κρυσταλλικά** πολυμερή, ενώ αυτά που δεν εμφανίζουν κρυσταλλικότητα ονομάζονται **άμορφα**. Όταν σε ένα πολυμερές συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές το υλικό ονομάζεται **ημικρυσταλλικό**. Αν και στα κρυσταλλικά πολυμερή αποδίδεται ένα σημείο τήξης  $T_m$ , είναι ορθότερο να μιλάμε για μια περιοχή τήξης, η οποία είναι διαφορετική από την περιοχή κρυστάλλωσης του πολυμερούς, σε αντίθεση με τη συμπεριφορά των μικρών μορίων,όπου το σημείο τήξης είναι ταυτόσημο με το σημείο πήξης ή κρυστάλλωσης. Τα άμορφα πολυμερή δεν εμφανίζουν σημείο τήξης όμως μια μετάπτωση κεφαλαιώδους σημασίας για τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των πολυμερών. Η μετάπτωση αυτή ονομάζεται **υαλώδης μετάπτωση ή υαλώδης μετάβαση**. (glass transition) η δε θερμοκρασία στην οποία συντελείται ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ . Κάτω από την  $T_g$  τα πολυμερή εμφανίζονται ως σκληρά υαλώδη υλικά με διασταλτική σταθερότητα.

Από την άποψη των θερμομηχανικών τους ιδιοτήτων και το πεδίο εφαρμογών τους, τα θερμοπλαστικά πολυμερή διακρίνονται στα:

- **Πολυμερή ευρείας κατανάλωσης** (commodity polymers ), όπως το πολυαιθυλένιο, πολυστενρένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο.
- **Μηχανολογικά πολυμερή** (engineering thermoplastic),όπως τα πολυαμίδια,πολυανθρακικά. Οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών αυτών είναι σημαντικά ανώτερες .
- **Πολυμερή υψηλής απόδοσης** ( high performance thermoplastic), όπως τα πολυαμίδια, τα υγροκρυσταλλικά πολυμερή και οι πολυαιθεροσουλφόνες .

Οι παραπάνω κατατάξεις δεν είναι απόλυτες.Υπάρχουν και άλλες σημαντικές κατηγορίες πολυμερικών υλικών τα οποία δεν εμπίπτουν αναγκαστικά σε κάποια από τις παραπάνω κατατάξεις, τέσσερα κλασικά παραδείγματα είναι τα βιοιατρικά, τα συνθετικά υλικά,τα υγροκρυσταλλικά πολυμερή και τα πολυμερή ηλεκτρονικών και φωτονίων εφαρμογών, τα όποια αποτελούν τέσσερις από τις σημαντικότερες κλάσεις των σύγχρονων υλικών τεχνολογικής ακμής.

#### 1.4.4 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΚΑΠΟΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ

- **Υγροκρυσταλλικά πολυμερή** (Liquid crystalline polymers) Πρόκειται για πολυμερή τα οποία όπως και οι απλές ανόργανες ή οργανικές υγροκρυσταλλικές ενώσεις έχουν την ιδιότητα να παρουσιάζουν κάποια στοιχεία αυτοοργάνωσης όταν βρίσκονται σε κατάσταση ρήγματος ή διαλύματος.
- **Φωτονικά πολυμερή** (Photonics). Τα φωτονικά πολυμερή είναι εκείνα που θα υπηρετήσουν την φωτονική τεχνολογία,όπως σήμερα συμβαίνει με τους μεταλλικούς αγωγούς στην ηλεκτρονική τεχνολογία. Με αλλά λόγια το φωτόνιο θα αντικαταστήσει το ηλεκτρόνιο στη θέση του φέροντος σωματιδίου.Πρός το παρόν περιορίζονται σε εφαρμογές μετάδοσης σήματος με οπτικές ίνες.
- **Αγώγιμα και φωτοαγωγιμά πολυμερή** ( conductive and photoconductive) Είναι αντίστοιχα τα πολυμερή που άγουν σε κάποιο βαθμό το ηλεκτρικό ρεύμα (ημιαγωγοί) ή άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα όταν πέσει επάνω τους το φως (φωταγωγοί).

- **Θερμοσταθερά πολυμερή** ( Heat resistant polymers) Είναι αυτά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σχετικά υψηλότερες θερμοκρασίες από τα υπόλοιπα (έως και 250 -500 °C ).
- **Υδατοδιαλυτά πολυμερή** ( water soluble polymers). Διαλύονται εύκολα στο νερό και χρησιμοποιούνται με τη μορφή υδάτινων διαλυμάτων.

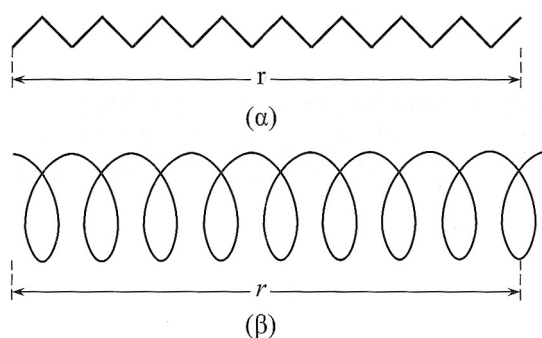
## 1.5 ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ

Σημαντικό ρολό στην εμβαθύνθηση και κατανόηση της συμπεριφοράς των πολυμερών παίζουν οι διαμορφώσεις των μακρομορίων και δεν πρέπει να συγχέονται με το στερεοχημικό τύπο. Ο οποίος είναι συγκεκριμένος και σαφής, ενώ οι διαμορφώσεις είναι γενικά άπειρες, γι' αυτό και στα μακρομόρια η μακροσκοπική συμπεριφορά τους είναι στατιστικού χαρακτήρα. Στις στατιστικές αυτές αναλύσεις η μακροάλυσος θεωρείται ότι αποτελείται από ελευθέρως περιστρεφόμενα τμήματα περί των δεσμών της κύριας αλυσίδας, χωρίς κανένα περιορισμό στον προσανατολισμό τους. Οι διαστάσεις τότε υπολογίζονται με την μέθοδο της στατιστικής του τυχαίου περιπάτου.

Οι διαμορφώσεις αυτές έχουν προσωρινό χαρακτήρα και είναι τρόποι απεικόνισης της μακροαλυσίδας και καλούνται **στροφομερή** (rotamers) ή **διαμορφομερή** (conformers).

Ισχύει ότι κάθε μακρομόριο τείνει να αποκτήσει εκείνη τη διαμόρφωση στην οποία οι διάφορες στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων ή ομάδων ατόμων του είναι ελάχιστες. Η μεταβολή στη διαμόρφωση μπορεί να συνεπάγεται αλλαγή στο σχήμα, μέγεθος μακρομορίου ακόμα και διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες.

Δύο συνήθεις μορφές διαμόρφωσης είναι αυτή της πλήρως δύσκαμπτης εκτεταμένης αλυσίδας με σχήμα ράβδου ή έλικας (rod or helix – σχήμα 1.5.α) και της πλήρως εύκαμπτης τυχαίας αναδιπλωμένης (random coil – Σχήμα 1.5.β), η οποία μεταβάλλει συνεχώς το σχήμα της με το χρόνο, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει τελικά σφαιροειδή συμμετρία.

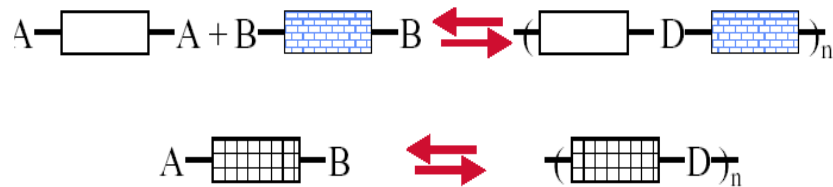


Σχήμα 1.5.α,β Οι δύο συνήθεις μορφές διαμόρφωσης

## 1.6 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

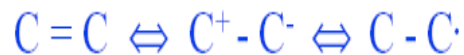
Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την μετατροπή μονομερών μορίων σε πολυμερή καλείται ως γνωστό πολυμερισμός. Δυο ενδιαφέρουσες μέθοδοι είναι: η **μέθοδος της βηματικής ανάπτυξης** (step growth)(Σχημα 1.6.α) και η **μέθοδος της προσθήκης** (addition)(Σχημα 1.6.β). Πολυμερισμός βηματικής ανάπτυξης χρησιμοποιείται για μονομερή με δραστικές ομάδες όπως : -OH, -COOH, COCL, κτλ και είναι κανονικά, αλλά όχι πάντα, μια διάδοχη αντιδράσεων συμπύκνωσης. Επομένως η πλειονότητα των

μονομερών που σχηματίζονται με αυτό το τρόπο διαφέρουν ασθενώς από τα γνήσια μονομερή, διότι ένα μικρό μόριο εξαλείφεται στην αντίδραση.



Σχημα 1.6.α Πολυμερισμός βηματικής ανάπτυξης

Οι πολυμερισμοί προσθήκης είναι αλυσιδωτές αντιδράσεις που μετατρέπουν τα μονομερή σε πολυμερή, διεγείροντας το άνοιγμα διπλού δεσμού με ένα διεγέρτη ιοντικό ή μια ελεύθερη ρίζα. Το προϊόν έχει την ίδια χημική σύνθεση με το αρχικό.



Σχημα 1.6.β Πολυμερισμός προσθήκης

## 1.7 ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

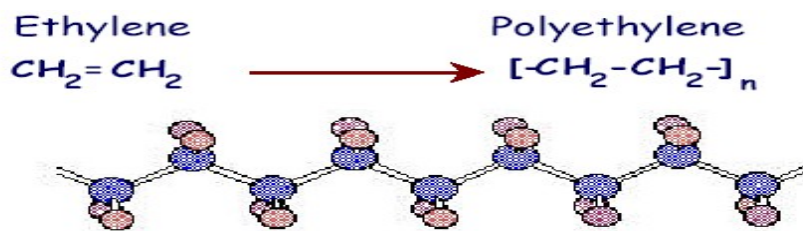
- Μονοδραστικά μονομερή δίνουν προϊόντα μικρού μοριακού βάρους .
- Διδραστικά μονομερή δίνουν γραμμικά πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους .
- Πολυδραστικά μονομερή ή διδραστικά και πολυδραστικά μονομερή δίνουν πολυμερή πλέγματος ή διακλαδωμένα πολυμερή.

ΕΞΑΙΡΕΣΕΙΣ :

1. Η αμινομάδα  $-NH_2$  συμπεριφέρεται ως μονοδραστική κατά την παραγωγή πολυαμιδίων , ενώ κατά την παραγωγή πολυαμιδίων συμπεριφέρεται ως διδραστική.
2. Ορισμένα πολυδραστικά μονομερή δίνουν μερικές φορές γραμμικά μόρια αντί πλεγμάτων.

### 1.7.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Ο Carothers χώρισε τα πολυμερή σε δυο κατηγορίες, σε πολυμερή προσθήκης (Σχημα 1.7.1.α) και πολυμερή συμπύκνωσης. Τα πολυμερή προσθήκης έχουν στη μονομερή τους μονάδα ακριβώς τα ίδια άτομα όπως και τα μονομερή από τα οποία προήλθαν και ο βασικός κορμός των μακρομορίων αποτελείται συνηθώς από άτομα άνθρακα .



Σχημα 1.7.1.α Σύνηθες πολυμερές προσθήκης το πολυαιθυλένιο.

Αντίθετα τα πολυμερή συμπύκνωσης έχουν τις μονομερείς τους μονάδες λιγότερα άτομα από τα αντίστοιχα μονομερή, αφού πάντα απομακρύνεται κάποιο μικρό μόριο.

Με βάση το διαχωρισμό αυτό χαρακτηρίστηκαν και οι αντίστοιχοι πολυμερισμοί ως **προσθήκης** και **συμπύκνωσης**. Ωστόσο αυτή η διάκριση οδήγησε σε σύγχυση, γιατί διαπιστώθηκε ότι πολλά πολυμερή μπορούν να παρασκευαστούν και με πολυμερισμό προσθήκης αλλά και συμπύκνωσης.

Αργότερα ο Flory στηριζόμενος στο μηχανισμό της κινητικής διάφορων πολυμερισμών πρότεινε τη διάκριση σε δυο μεγάλες κατηγορίες **σταδιακό** και **αλυσιδωτό**.

ο **ΣΤΑΔΙΑΚΟΣ** :

Ο σταδιακός πολυμερισμός συντελείται με αντίδραση μεταξύ δυο χαρακτηριστικών ομάδων και σχηματισμό μιας νέας χαρακτηριστικής δομικής μονάδας που δεν προϋπήρχε στο μονομερές.

Γενικά τα χαρακτηριστικά του συνοψίζονται ως εξής :

1. Ο σταδιακός πολυμερισμός προχωράει κατά βήματα.Την κάθε χρονική στιγμή πρακτικά όλα τα μόρια του μίγματος στον αντιδραστήρα συμμετέχουν στον πολυμερισμό .
2. Η συγκέντρωση του μονομερούς ελαττώνεται ταχύτατα.
3. Το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνει συνεχώς με την έκταση της αντίδρασης.
4. Ο χρόνος επηρεάζει τόσο την έκταση της αντίδρασης όσο και το μέσο μοριακό βάρος του λαμβανόμενου πολυμερούς .

**ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ**

Διακρίνουμε δυο είδη αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού :

- **Άμεσες αντιδράσεις:** Λαμβάνουν χώρα μεταξύ μονομερών με ελεύθερες τις δραστικές τους ομάδες,οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους χωρίς απαίτηση ειδικής ενεργοποίησης τους ή παρουσίας ειδικών μέσων.
- **Έμμεσες αντιδράσεις:** Λαμβάνουν χώρα μεταξύ μονομερών που δεν έχουν ελεύθερες τις δραστικές τους ομάδες ή μπορεί να έχουν ελεύθερες τις δραστικές τους ομάδες,οι οποίες όμως δεν μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους παρά μόνο μετά από ειδική ενεργοποίηση τους ή παρουσία ειδικών μέσων.

ο **ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΟΣ ΣΤΑΔΙΑΚΟΣ** :

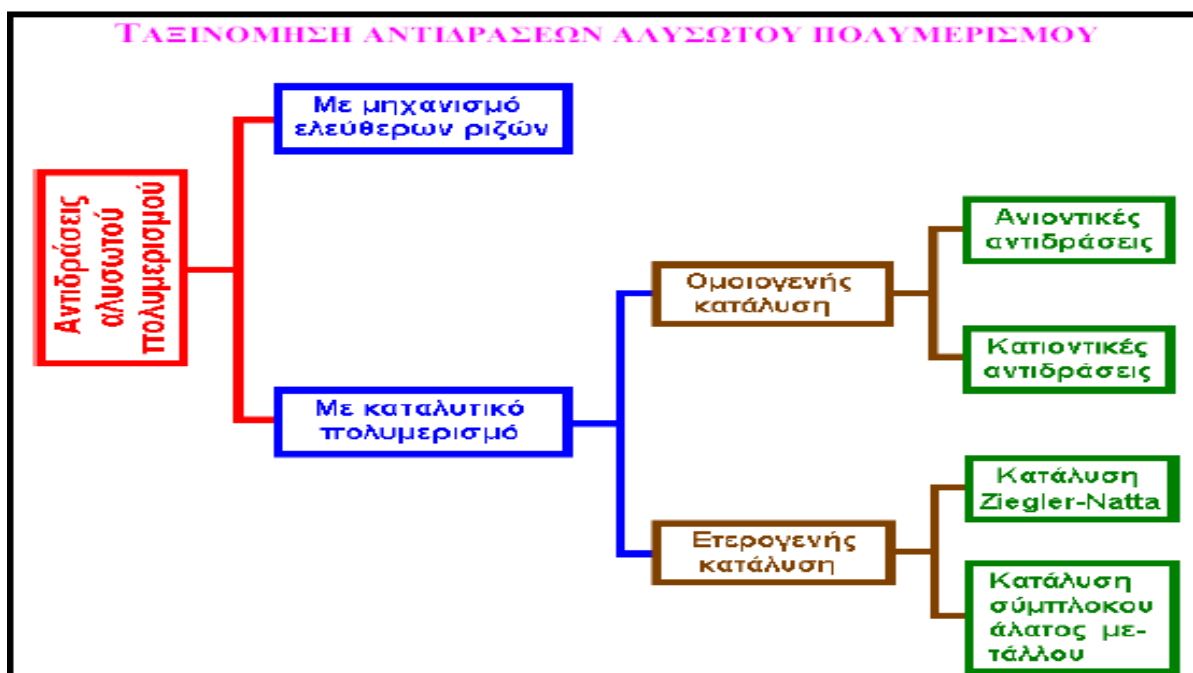
Όταν ένα ή περισσότερα μονομερή με δραστηριότητα μεγαλύτερη από δυο,είναι παρόντα σε ένα σύστημα πολυμερισμού διδραστικών μονομερών, το προκύπτον πολυμερές θα είναι διακλαδιζόμενο. Σε ορισμένα μονομερή είναι δυνατόν να προκύψουν δικτυωμένα πολυμερή.

ο **ΑΛΥΣΩΤΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ**

Ο αλυσωτός πολυμερισμός προαπαιτεί την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου, το οποίο είναι μια ελεύθερη ρίζα, ένα κατιόν ή ένα ανιόν.Ο πολυμερισμός συντελείται με την διάδοση του δραστικού κέντρου καθώς προστίθενται διαδοχικά τεράστιος αριθμός μονομερών προς σχηματισμό του υψιπολυμερούς σε χρόνο της τάξης του ενός δευτερόλεπτου(Σχημα 1.7.1.β).

Γενικά τα χαρακτηριστικά του συνοψίζονται ως εξής :

1. Η αντίδραση λαβαίνει χώρα με την προσθήκη μονομερούς στην αυξανόμενη αλυσίδα.
2. Στον αλυσωτό πολυμερισμό η συγκέντρωση του μονομερούς ελαττώνεται βραδέως.
3. Το μοριακό βάρος του λαμβανόμενου πολυμερούς είναι ανεξάρτητο της έκτασης της αντίδρασης και συνήθως πολύ υψηλό .
4. Ο χρόνος επηρεάζει μόνο την έκταση της αντίδρασης και όχι το μοριακό βάρος του πολυμερούς .
5. Στον αντιδραστήρα είναι παρόντα μονομερή και υψιπολυμερή .
6. Κατά τον αλυσωτό πολυμερισμό παρατηρούνται πολύ συχνά παράπλευρες αντιδράσεις.



Σχήμα 1.7.1.β Ταξινόμηση αντιδράσεων αλυσωτού πολυμερισμού

### ο ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ :

Σε αντίθεση με τον ομοιοπολυμερισμό την παραγωγή δηλαδή πολυμερών με μια μόνο δομική μονάδα, είναι εφικτή και ανάμειξη με φυσικό τρόπο δυο ομοπολυμερών. Το υποπροϊόν αυτής της διαδικασίας είναι ότι αντί να προκύπτει ο συνδυασμός των επιθυμητών ιδιοτήτων συχνά προκύπτουν προϊόντα όπου υπερτονίζονται οι κατώτερες ιδιότητες των αντιδρώντων.

Μια εναλλακτική προσέγγιση είναι ο σχηματισμός μακρομορίων περιεχόντων περισσότερα από ένα μονομερή. Επιλέγοντας δυο ή περισσότερα μονομερή A,B παίρνουμε προϊόντα που εμφανίζουν συχνά τον καλύτερο συνδυασμό ιδιοτήτων των μητρικών ομοπολυμερών.

## 1.7.2 ΦΥΣΗ ΜΟΝΟΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

- Όμοια μονομερή: Απαιτείται να φέρουν δυο ίδιες ή διαφορετικές δραστικές ομάδες που να μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους .π.χ. αμινοξέα ,υδροξυόξέα κτλ.
- Διαφορετικά μονομερή: Κάθε μετέχουν μονομερές πρέπει να φέρει όμοιες δραστικές ομάδες και οι δραστικές ομάδες του ενός μονομερούς να μπορούν να αντιδράσουν με τις δραστικές ομάδες του αλλού.
- Διαδραστικά μονομερή: Έχουν δύο διαφορετικού είδους δραστικές ομάδες που αντιδρούν μεταξύ τους και οδηγούν τις αντιδράσεις.

## 1.7.3 ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Οι κυριότερες τεχνικές μπορούν να χωριστούν σε:

- **Πολυμερισμός μάζας (Bulk polymerization):** Η αντίδραση, σταδιακή ή αλυσιδωτή ,πραγματοποιείται σε μάζα καθαρού μονομερούς σε υγρή κατάσταση. Είναι η παλαιότερη μέθοδος πολυμερισμού, με μικρές απαιτήσεις εγκαταστάσεις.
- **Πολυμερισμός διαλύματος:** Η αντίδραση πραγματοποιείται σε ομοιογενές μίγμα μονομερούς-διαλυτή. Εφαρμόζεται ευρέως στην περίπτωση σταδιακών αντιδράσεων. Στην περίπτωση αλυσιδωτών αντιδράσεων, προσοχή πρέπει να δίνεται στην επιλογή του κατάλληλου διαλυτή.
- **Πολυμερισμός αιωρήματος:** Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε διφασικό σύστημα υγρών. Το μονομερές είναι η διάσπαρτη φάση και φέρεται, υπό μορφή σταγονιδίων, σε νερό ή υδάτινο διάλυμα. Το πολυμερές λαμβάνεται ως στερεή διάσπαρτη φάση.
- **Πολυμερισμός γαλακτώματος:** Ο πολυμερισμός διεξάγεται σε διφασικό σύστημα, στο οποίο το μονομερές βρίσκεται υπό την μορφή γαλακτώματος σε υδάτινη φάση. Μετά το πέρας της αντιδράσεως, το πολυμερές προϊόν παραλαμβάνεται υπό μορφή γαλακτώματος.

Η παραγωγή πολυμερικών προϊόντων περιλαμβάνει τρεις φάσεις:

- Παραγωγή πολυμερούς σε αντιδραστήρες από τα αντίστοιχα μονομερή,χρησιμοποιώντας μια από τις ανωτέρω τεχνικές πολυμερισμού.
- Ανάμιξη του πολυμερούς με διάφορα προσθετά για βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων του.
- Μορφοποίηση του τελικού προϊόντος στο επιθυμητό σχήμα.

## 1.8 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Κύρια χαρακτηριστικά αυτών είναι :

- Μικρή αντοχή και ακαμψία .
- Παρουσιάζουν θερμοκρασιακά όρια επεξεργασίας.
- Υπό την επίδραση ενασκούμενης δύναμης παραμορφώνονται συνεχώς.

Τα ανωτέρω χαρακτηριστικά αποτελούν σαφώς μειονεκτήματα σε σύγκριση με τα πιο παραδοσιακά υλικά όπως τα μέταλλα,το ξύλο ή τα κεραμικά, παρόλο που η κατανάλωση τους συνεχώς αυξάνεται, και αυτό δικαιολογείται από ορισμένα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν σε σχέση μετά άλλα υλικά.



- Μορφοποιούνται εύκολα και παίρνουν το σχήμα μήτρων πολύπλοκης μορφής με ελάχιστη προσπάθεια στην επεξεργασία και στο τελείωμα.
- Έχουν χαμηλή πυκνότητα, δηλαδή είναι προϊόντα χαμηλού ειδικού βάρους.
- Είναι θερμικοί και ηλεκτρικοί μονωτές .
- Είναι εύκαμπτα και μερικές φορές διαφανή.

Νέοι τύποι πολυμερών και συνθετικών υλικών ενισχυμένων με συνθετικές ίνες παρουσιάζουν υψηλή απόδοση και μακράς διάρκειας χρήση. Χρησιμοποιούνται εκτενώς στην αεροπορική και διαστημική βιομηχανία (πχ .το βομβαρδιστικό αεροσκάφος stealth αποτελείται κατά 65 % από πολυμερικά σύνθετα υλικά, αλλά επίσης και στην πολιτική αεροπορία το Boeing 767 αποτελείται περίπου 3% από συνθετικά υλικά). Ο αντικειμενικός σκοπός είναι η παραγωγή πολλών τεμαχίων με μεγάλους ρυθμούς και χαμηλό κόστος, αλλά παράλληλα με υψηλή απόδοση και μακρά διάρκεια χρήσης.

Επομένως η πρόοδος που έχουν συντελεστεί στην επιστήμη και τεχνολογία των πολυμερών, έχουν επιτρέψει σήμερα στα πολυμερή να υπερτερήσουν κατά πολύ τα μεταλλικά υλικά στη

μαζική παραγωγή και χρήση. Τα κύρια ερωτήματα που έχουν τέθει στις μέρες μας είναι η ανακυκλωσιμότητα ή βιοαποικοδομησιμότητα των συνθετικών πολυμερών, μιας και σήμερα περισσότερο από ποτέ χρειάζεται μια λύση στο κύριο αυτό πρόβλημα. Σε γενικές γραμμές ,υπάρχουν τρεις άξονες δραστηριότητας :

- Η ανάπτυξη νέων συνθετικών ή ημισυνθετικών βιοαποικοδομησιμών πολυμερών.
- Η ανάπτυξη ασφαλούς καύσης των πλαστικών και αξιοποίηση της εκλυόμενης ενέργειας.
- Η ανακύκλωση των συνθετικών πολυμερών, είτε με επαναχρησιμοποίηση των πολυμερών ή με χημική διάσπαση τους στα συστατικά τους μονομερή και η χρήση των τελευταίων για την σύνθεση νέων πολυμερών.

## 1.8.1 ΜΕΣΑ ΜΟΡΙΑΚΑ ΒΑΡΗ

Το υψηλό μοριακό βάρος των πολυμερών είναι μια άμεση συνέπεια του μακρομοριακού τους χαρακτήρα. Ένα όμως από τα πλέον σημαντικά χαρακτηριστικά των σύνθετων πολυμερών, που τα διακρίνει από τα συνηθισμένα απλά μόρια, είναι η αδυναμία τους να αποδώσουν ένα ακριβές μοριακό βάρος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την αντίδραση του πολυμερισμού το μήκος των μακρομορίων ή των μακρολύσεων καθορίζεται από εντελώς τυχαία συμβάντα, όπως η διαθεσιμότητα δραστικών ομάδων ή ο χρόνος ζωής των ελευθερών ριζών. Αναπόφευκτα λοιπόν, λόγω ακριβώς αυτού του τυχαίου χαρακτήρα της διαδικασίας αύξησης των μακρολύσεων, το αποτέλεσμα του πολυμερισμού είναι ένα μίγμα ανάλογων λύσεων, διαφορετικού μήκους. Αυτός είναι ο λόγος που στα πολυμερή μιλάμε για μέσα μοριακά βάρη ή κατανομές μοριακών βαρών.

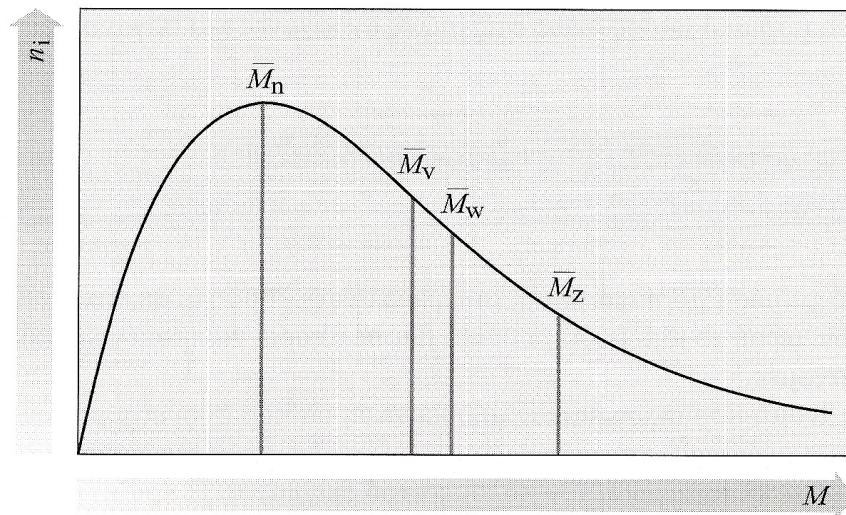
Ένα παράλληλο μέγεθος είναι ο βαθμός πολυμερισμού. Σε μια μοναδική μακροάλυση ο βαθμός πολυμερισμού ορίζεται ως ο λόγος του μοριακού βάρους δια του τυπικού βάρους της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας.

Η κατανομή μοριακών βαρών μπορεί να προσδιορισθεί είτε με τον προσδιορισμό ενός ικανού αριθμού μέσων μοριακών βαρών, είτε με κλασμάτωση του πολυμερικού δείγματος. Κατά την πρώτη μέθοδο σε κάθε δείγμα πολυμερούς, διακρίνονται ομάδες μακρομορίων που έχουν τον ίδιο βαθμό πολυμερισμού. Εάν με  $N_i$  παρασταθεί ο αριθμός των μακρομορίων βαθμού πολυμερισμού ( $i$ ) και μοριακού βάρους  $M_i$  τότε το πηλίκο του αριθμού των μακρομορίων  $N_i$  προς το συνολικό αριθμό των μακρομορίων του δείγματος θα εκφράζει το μοριακό κλάσμα ( $n_i$ ) των μακρομορίων βαθμού πολυμερισμού ( $i$ ).

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

Όπου  $\sum_{i=1}^{\infty} N_i$  ο συνολικός αριθμός των μακρομορίων του πολυμερικού δείγματος παντός βαθμού από  $i=1$  έως  $i=\infty$

Το διάγραμμα του του μοριακού κλάσματος των μακρομορίων βαθμού πολυμερισμού ( $i$ ) με το αντίστοιχο μοριακό βάρος  $M_i$ , παριστάνει την καμπύλη κατανομής των μοριακών βαρών του πολυμερικού δείγματος (Σχήμα 1.8.1.α) και εκφράζει το μέγεθος της ανομοιογένειας των μακρομορίων του.



Σχήμα 1.8.1.α Διάγραμμα του μοριακού κλάσματος των μακρομορίων βαθμού πολυμερισμού ( $i$ ) με το αντίστοιχο μοριακό βάρος  $M_i$ .

Το απλούστερο μέσο μοριακό βάρος είναι το κατά μέσο αριθμό μοριακό βάρος

$M_n$  και ορίζεται ως εξής:

$$\overline{M_n} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot M_i}{N}$$

Οι προσθετικές ιδιότητες των πολυμερών, όπως η οσμωτική πίεση, η ταπείνωση του σημείου τήξης και η ανύψωση του σημείου ζέσεως, που εξαρτώνται από τον αριθμό των μορίων του συστήματος ανεξάρτητος μεγέθους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του  $M_n$ . Άλλη μέθοδο προσδιορισμού είναι ο προσδιορισμός ακραίων ομάδων (End group analysis) και η χρωματογραφία διαποτισμού πηκτής ή χρωματογραφία διέλευσης δια μέσου πηκτής (Gel Permeation Chromatography).

Άλλη εκφράση του μέσου μοριακού βάρους είναι το κατά βάρος μέσο μοριακό βάρος,  $M_w$ , ορίζεται ως εξής:

$$M_w = \sum_{i=1}^{\infty} f_{w,i} \cdot M_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot M_i}$$

Όπου :

$$f_{w,i} = \frac{w_i}{\sum_{I=1}^{\infty} W_I} = \frac{N_I \cdot M_I}{\sum_{I=1}^{\infty} N_I \cdot M_I}$$

Είναι η κατά βάρος συχνότητα ή το κατά βάρος κλάσμα των μορίων μοριακού βάρους  $M_i$  στο δείγμα. Ιδιότητες των διαλυμάτων πολυμερών που εξαρτώνται από τον αριθμό αλλά και το μέγεθος των μορίων, όπως η σκέδαση του φωτός μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του  $M_w$ .

Τα δυο παραπάνω μέσα μοριακά βάρη, μας δίνουν μια πρώτη εικόνα της συνολικής κατανομής των μοριακών βαρών. Ο λόγος ονομάζεται **συντελεστής πολυδιασποράς ή πολυδιασπορά** του δείγματος:

$$I = \frac{M_w}{M_n}$$

Για το  $I$  ισχύει πάντοτε η σχέση  $I \geq 1$ . Το  $I$  είναι ίσο με 1 στην περίπτωση των μονοδιάσπαρων πολυμερών, όπου δηλαδή τα μακρομόρια του δείγματος είναι ακριβώς του αυτού μεγεθους.

Ένα άλλο μέσο μοριακό βάρος είναι το **Z- μέσο μοριακό βάρος**, που ορίζεται από τη σχέση:

$$\overline{M_Z} = \frac{\sum_{I=1}^{\infty} Z_i \cdot M_I}{\sum_{I=1}^{\infty} Z_i}$$

Όπου:

$$Z_i = W_I \cdot M_I = \frac{N_i \cdot M_I^2}{N_A}$$

$N_A$  είναι ο αριθμός Avogadro. Το μέγεθος αυτό προσδιορίζεται πειραματικά με την υπερφυγοκέντριση των διαλυμάτων πολυμερών.

Τελός ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο μέγεθος είναι το **κατά ιξώδες μέσο μοριακό βάρος**, το οποίο προσδιορίζεται από μετρήσεις ιξώδους αραιών διαλυμάτων του πολυμερούς.

$$\overline{M_V} = \left( \frac{\sum_{I=1}^{\infty} N_i \cdot M_i^{1+\alpha}}{\sum_{I=1}^{\infty} N_i \cdot M_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}}$$

Η κατάταξη των παραπάνω μέσων μοριακών βαρών είναι:

$$M_n \leq M_V \leq M_w \leq M_Z$$

## 1.8.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

- **ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ:** Τα πολυμερή υλικά είναι ελαφρά, δηλαδή έχουν χαμηλή πυκνότητα, γεγονός που οφείλεται, κατά κύριο λόγο στα μικρά ατομικά βάρη των στοιχείων H,C που συνθέτουν κυρίως, τις μακροαλυσίδες. Τα κρυσταλλικά πολυμερή παρουσιάζουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τα άμορφα λόγω κανονικότερης, άρα και πιο πυκνής, διάταξης των αλυσίδων. Η παρουσία συμμετρικών διακλαδώσεων ευνοεί την κρυστάλλωση και άρα αυξάνει την πυκνότητα. Τα ελαφρύτερα πολυμερή είναι τα θερμοπλαστικά.

○ **ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ:**

- Η θερμική αγωγιμότητα πολυμερών είναι μικρή λόγω της απουσίας διεργημένων ηλεκτρονίων στη δομή τους, για αυτό και βρίσκουν εφαρμογές ως θερμομονωτικά.
- Ο συντελεστής γραμμικής θερμικής διαστολής αυξάνεται όταν η ένταση των δεσμών είναι χαμηλή.

- Η θερμοχωρητικότητα των πολυμερών είναι μεγάλη, λόγω των αυξημένων δονήσεων των ατόμων που μετέχουν στην αλυσίδα.

- **ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ:** Λόγω των ομοιοπολικών δεσμών, στα πολυμερή υλικά δεν υπάρχουν φορείς ηλεκτρικού φορτίου, δηλαδή ελεύθερα ηλεκτρόνια και ιόντα. Για αυτό και εμφανίζουν μεγάλη ειδική αντίσταση και χρησιμοποιούνται ως μονωτές του ηλεκτρικού.

- **ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ:** Όταν το πάχος τους είναι της τάξεως των μερικών δέκατων του χιλιοστού, τα πολυμερή υψηλής καθαρότητας είναι άχρωμα και ο συντελεστής διαπερατότητας του φώτος παραμένει σταθερός σε όλο το φάσμα του ορατού. Τα άμορφα πολυμερή είναι

διαφανή, αφού δεν υπάρχουν κρύσταλλοι ώστε να προκαλείται σκέδαση του φώτος. Αντίθετα, τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι ημιδιαφανή, αφού κάθε κρύσταλλος διαχέει το φως. Ωστόσο τα κρυσταλλικά πολυμερή μπορεί να είναι διαφανή, στην περίπτωση κατά την οποία οι κρύσταλλοι είναι προσανατολισμένοι παράλληλα μεταξύ τους.

### 1.8.3 ΣΤΕΡΕΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Για την πλήρη κατανόηση των πολυμερών είναι απαραίτητη, η γνώση των μεταπτώσεων που συμβαίνουν στη φυσική κατάσταση αυτών των υλικών. Ετσι πολλά γνωστά πολυμερή εμφανίζονται στις διάφορες εφαρμογές τους ως πλήρως άμορφα, όπως το πολυβινυλοχλωρίδιο.

Σε αυτά οι μακρομοριακές αλυσίδες είναι διευθετημένες τυχαία στο χώρο (τυχαία αναδίπλωση) και περιπλεγμένες μεταξύ τους με μεγάλη δυνατότητα αλλαγής της μορφολογίας τους. Η μόνη κίνηση που παρατηρείται είναι οι δονήσεις τάσεις, κάμψης ή στρέψης των δεσμών των μακρομορίων. Η κατάσταση χαρακτηρίζεται ως **άμορφη ή υαλώδης κατάσταση** (glassy or amorphous state).

Άλλα πολυμερή, κυρίως οι πολυολεφίνες, κρυσταλλώνονται αρκετά εύκολα με σαφώς καθορισμένη κρυσταλλική μορφολογία **κρυσταλλική κατάσταση**, ( crystalline state ). Το γραμμικό πολυαιθυλένιο είναι ένα από αυτά, αφού από διαλύματα του μπορούν να ληφθούν τέλει μονοκρύσταλλοι. Όμως ακόμη και το πολυαιθυλένιο στις περισσότερες εφαρμογές, εξαιτίας της ταχύτητας με την οποία μορφοποιείται, λαμβάνει μια ενδιάμεση κατάσταση την **ημικρυσταλλική** (semi crystalline state).

## 1.8.4 ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Το πρώτο μοντέλο κρυστάλλωσης ήταν το μοντέλο θυσανωτού μικκυλίου (fringe micelle model) όπως φαίνεται στο (σχήμα 1.8.4.α) που ακολουθεί.

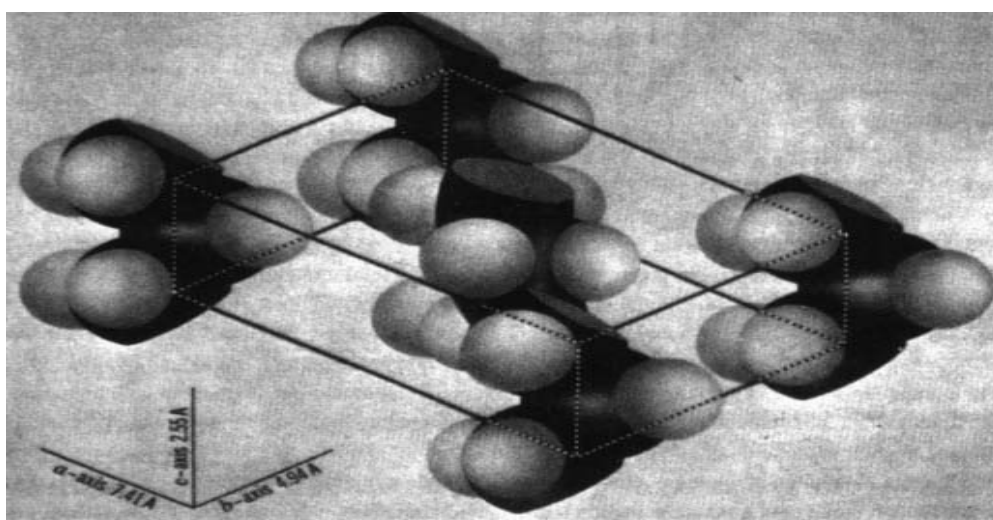


Σχήμα 1.8.4.α Μοντέλο θυσανωτού μικκυλίου

Τυπικές διαστάσεις των μικροκρυσταλλιτών είναι 5-50 nm, σημαντικά μικρότερες δηλαδή από τις διαστάσεις μιας μακροαλύσου, το μήκος της οποίας είναι δυο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο. Έτσι, σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, ένα μακρομόριο περιφέρεται ή εκτείνεται διαδοχικά από άμορφες σε κρυσταλλικές, ξανά άμορφες περιοχές. κ.ο.κ.

Το μοντέλο αυτό σήμερα έχει εγκαταλειφθεί λόγω του απίθανου της απότομης αλλαγής πυκνότητας του πολυμερούς από την κρυσταλλική στην άμορφη περιοχή στα όρια κρυσταλλιτών – μικκυλίων. Το μοντέλο που χρησιμοποιείται είναι το μοντέλο της **αναδιπλούμενης μακροαλύσου**.

Η κρυσταλλογραφία των πολυμερών είναι στην ουσία η ίδια με την κρυσταλλογραφία των μικρών μορίων. Η έννοια του μοναδιαίου κελιού (unit cell) και των κρυσταλλογραφικών συστημάτων είναι η ίδια, όπως και για τα μικρά μόρια. Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται το μοναδιαίο κελί του πολυαιθυλενίου, το οποίο είναι ένα ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με διαστάσεις αξόνων όπως δείχνει το (Σχήμα 1.8.4.β) και με γωνίες  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

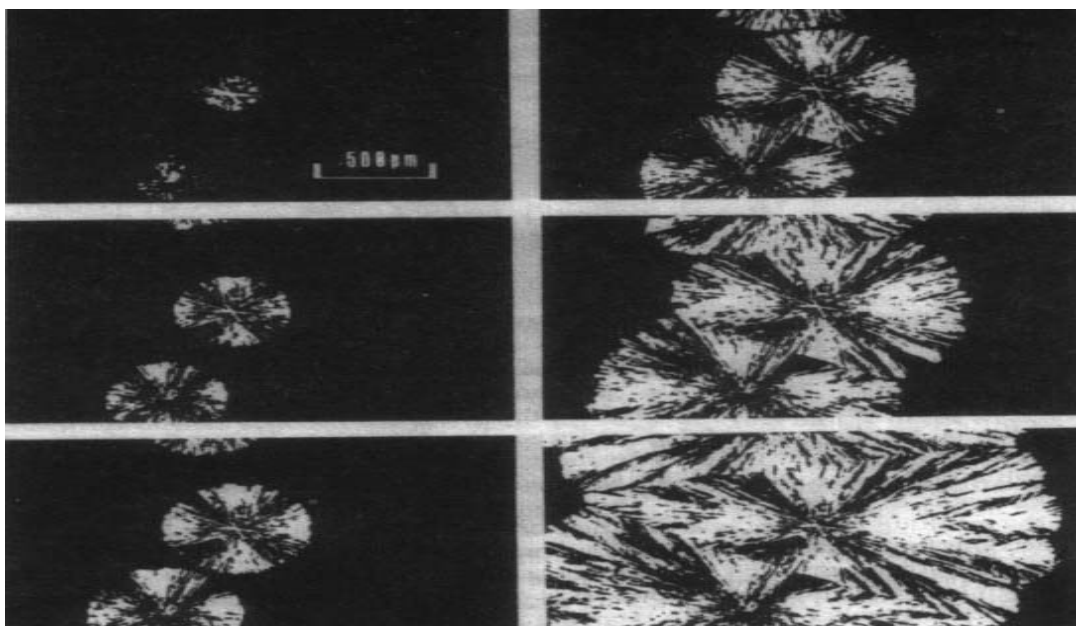


Σχήμα 1.8.4.β Το μοναδιαίο κελί του πολυαιθυλενίου

Κατά την κρυστάλλωση των πολυμερών από διαλύματα τους οι κρυσταλλίτες ακολουθούν επικαθήμενων φυλλιδίων, σαν αυτή που φαίνεται στο (σχήμα 1.8.4.γ) που ακολουθεί, και φέρει απλές άλυσους. Αλλά και η ίδια η μακροάλυσος μπορεί να κρυσταλλωθεί σε διαφορετικές μορφολογίες.

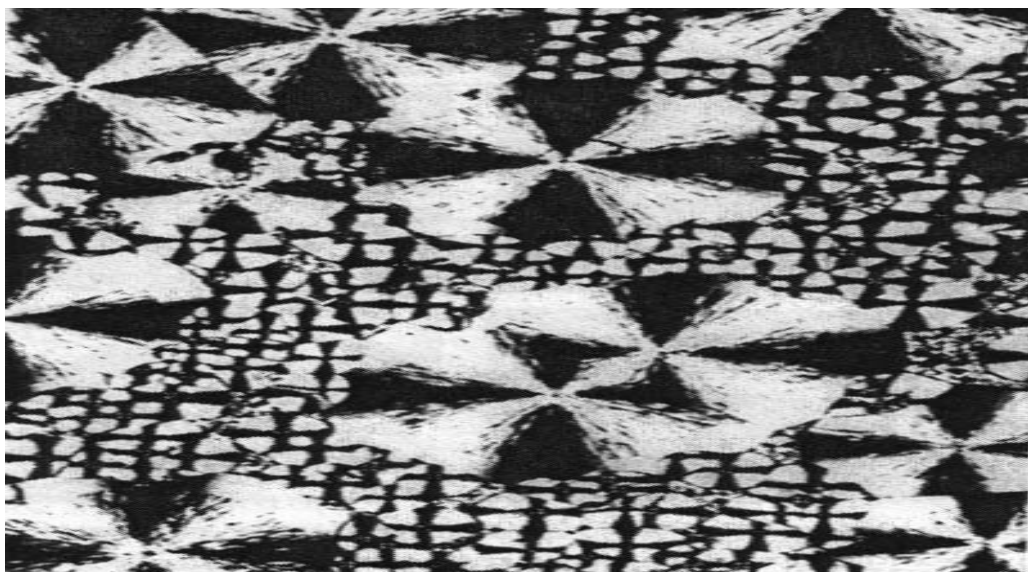
Ιδιαίτερη όμως σημασία είναι η μορφολογία των πολυμερών που κρυσταλλώνονται από το τήγμα τους (καθαρό πολυμερές, όχι διάλυμα). Και σε αυτή την περίπτωση συστάδες φυλλιδίων τυπικού πάχους 10 nm παρατηρούνται διασπαρμένες καθ' όλο τον όγκο του δείγματος του πολυμερούς. Η συχνότητα αυτών των συστάδων είναι φυσικά συνάρτηση του βαθμού κρυσταλλικότητας του δείγματος, ο οποίος με τη σειρά του εξαρτάται τόσο από τις συνθήκες κρυστάλλωσης όσο και από τη φύση της μακροαλυσού.

Η μορφολογία που ακολουθείται, όταν το πολυμερές κρυσταλλώνεται από το τήγμα του, είναι εκείνη της σφαιρουλιτικής ανάπτυξης (spherulitic growth). Οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται ακτινωτά από τα κέντρα εμπυρήνωσης σε δομές που αναφέρονται σαν σφαιρουλίτες. Οι σφαιρουλίτες αυξάνουν μέχρις ότου το μέτωπο τους συναντήσει το μέτωπο γειτονικών σφαιρουλιτών. Γενικά οι σφαιρουλίτες είναι διαφορετικού μεγέθους από βαθμού κρυσταλλικής τελειότητας και τείνουν να καταλάβουν όλο τον όγκο του κρυσταλλικού υλικού. Ο ρόλος των σφαιρουλιτών στα πολυμερή είναι αναλόγως του ρόλου των κρυσταλλικών κόκκων (grains) στα πολυκρυσταλλικά μέταλλα. Η δυνατότητα έλεγχου, λοιπόν αυτών των μορφολογιών είναι μεγάλης σημασίας για το μηχανικό που ασχολείται με κατεργασίες πολυμερών. (Σχήμα 1.8.4.γ).



Σχήμα 1.8.4.γ Δημιουργία σφαιρουλιτών

Από μακροσκοπική άποψη, η ανάπτυξη των σφαιρουλιτών μελετείται με την βοήθεια διασταυρούμενων πολωτών. Στο (Σχήμα 1.8.4.δ) που ακολουθεί φαίνεται ότι οι σφαιρουλίτες αναπτύσσονται με κανονική σφαιρική συμμετρία. Στα τελευταία όμως στάδια, καθώς οι σφαιρουλίτες συγκρούονται, αναπτύσσονται ακανόνιστα και καταλαμβάνουν όλον τον όγκο του πολυμερούς. Επίσης φαίνεται ότι οι σφαιρουλίτες συνίσταται από φυλλίδια (Lamellae), τα οποία αυξάνουν ακτινωτά από ένα κεντρικό πυρήνα. Κοντά στο πυρήνα τα φυλλίδια είναι σχεδόν παράλληλα μεταξύ τους. Όσο όμως απομακρύνονται από τον πυρήνα αποκλίνουν, στρέφονται και διακλαδώνονται για να σχηματίσουν τη συνολική δομή, που είναι ο ακτινικά συμμετρικός σφαιρουλίτης.

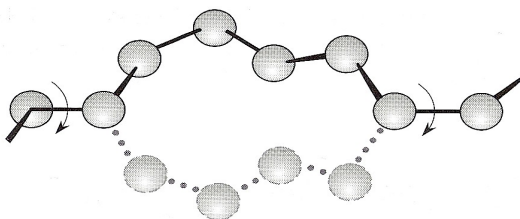


Σχήμα 1.8.4.δ Ακτινικά συμμετρικός σφαιρουλίτη

## 1.8.5 ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗ

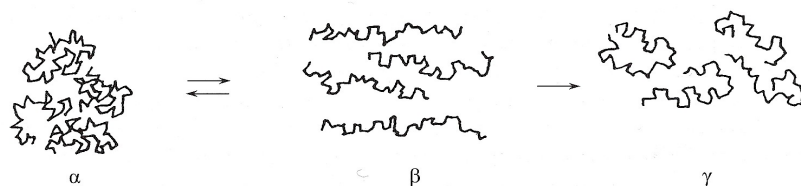
Όταν ένα τήγμα πολυμερούς ψυχθεί απότομα, τότε τα μακρομόρια <<παγώνουν>> και διατηρούν στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος τις διαμορφώσεις που είχαν στη θερμοκρασία του τήγματος. Όταν στο άμορφο, μετά από απότομη ψύξη πολυμερές, δοθεί εκ νέου θερμική ενέργεια, εκείνο που παρατηρείται συνήθως είναι η **κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση ή ψυχρή κρυστάλλωση**. Η κινητικότητα την οποία επανακτούν τα μακρομόρια, τους παρέχει τη δυνατότητα να κάνουν αυτό που δεν πρόλαβαν κατά την απότομη ψύξη τους .

Σε πολυμερές που δεν μπορεί να κρυσταλλωθεί εύκολα, όταν θερμανθεί οι δονήσεις των δεσμών μπορούν να προκαλέσουν τη μετακίνηση τμημάτων των μακρομοριακών αλυσίδων (Σχήμα 1.8.5.α ) μέσα στο κενό χώρο που παρεμβάλλεται μεταξύ αλυσίδων και που καλείται ελεύθερος όγκος. Το τμήμα της αλυσίδας που μπορεί να μετακινηθεί χαρακτηρίζεται ως κινητική μονάδα.



Σχήμα 1.8.5.α Μετακίνηση τμημάτων των μακρομοριακών αλυσίδων

Η νέα κατάσταση του πολυμερούς στην οποία είναι δυνατή η μετακίνηση τμημάτων των μακρομοριακών αλυσίδων χαρακτηρίζεται ως **ελαστομερής**. Στην κατάσταση αυτή τα πολυμερή κάτω από την επίδραση πολύ μικρών δυνάμεων παρουσιάζουν πολύ μεγάλες αντιστρεπτές παραμορφώσεις. Η συμπεριφορά αυτή αφεΐλεται στο γεγονός ότι οι αναδιπλωμένες αλυσίδες κάτω από την επίδραση μιας τάσης αλλάζουν διαμόρφωση (επιμηκύνονται κατά μήκος της τάσης ) η οποία ωστόσο είναι αστάθης με αποτέλεσμα, μόλις παύσει να επενεργεί, οι αλυσίδες να επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση. (Σχήμα 1.8.5 .β)

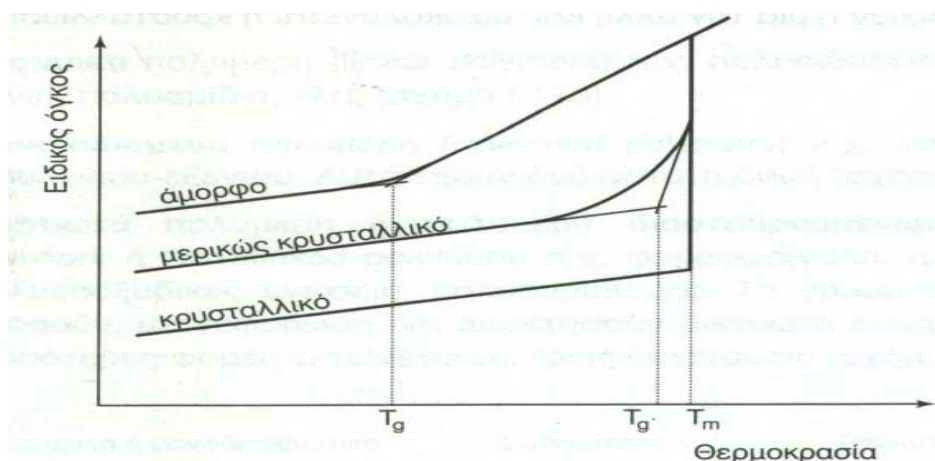


Σχήμα 1.8.5.β Ελαστομερής συμπεριφορά αλυσών

Όταν ωστόσο η τάση εφαρμοστεί για μεγάλο χρονικό διάστημα οι αλυσίδες παρουσιάζουν μια δική τους τάση να ολισθήσουν η μια μετά την άλλη σε νέες θέσεις, όπου τα τμήματά τους μπορούν να χαλαρώσουν και να αποκτήσουν μια σταθερή διαμόρφωση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη σταδιακή ελάττωση της εξωτερικής τάσης, η οποία μηδενίζεται θεωρητικά σε άπειρο χρόνο. Το φαινόμενο αυτό καλείται χαλάρωση τάσης.

Η μετάβαση ενός άμορφου πολυμερούς από την υαλώδη στην ελαστομερή κατάσταση γίνεται κατά τη θέρμανση μετά από μια περιοχή θερμοκρασιών, ο μέσος όρος των οποίων καλείται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$ . Η θερμοκρασία αυτή εξαρτάται από τη χημική δομή του πολυμερούς και κυρίως από τη ευκαμψία των μακρομοριακών αλυσίδων.

Στο (σχήμα 1.8.5.γ) παραθέτεται ένα διάγραμμα ειδικού όγκου (V) – θερμοκρασίας (T) ενός πολυμερούς, που μπορεί να μεταπίπτει, είτε σε υαλώδη (ταχεία ψύξη) είτε σε κρυσταλλική μορφή (αργή Ψύξη). Το  $T_m$  είναι το σημείο τήξεως του κρυσταλλικού πολυμερούς. Όπως παρατηρούνται, στο σημείο αυτό ο όγκος του πολυμερούς υφίσταται ασυνεχή μεταβολή. Αντίθετα στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης υπάρχει μόνο αλλαγή στην κλίση της καμπύλης.



Σχήμα 1.8.5.γ Διάγραμμα ειδικού όγκου (V) – θερμοκρασίας (T) ενός πολυμερούς

Η κάτω καμπύλη αντιστοιχεί σε ιδανική κατάσταση του τέλει κρυστάλλου που συνδέεται με αυξημένη αντοχή και μειωμένη διαφάνεια λόγω της δυνατότητας των μορίων τους να φτιάχνουν τρισδιάστατες εύτακτες μήτρες. Στην πλειονότητα τους όμως τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι μερικά κρυσταλλικά και μερικά άμορφα. Έτσι στη μεσαία καμπύλη που αντιστοιχεί στην τυπική περίπτωση ενός μερικά κρυσταλλικά πολυμερούς. Ένα τέτοιο πολυμερές εμφανίζει τόσο θερμοκρασία τήξης όσο και θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Μεταξύ των δυο αυτών θερμοκρασιών συνυπάρχουν κρυσταλλικές και εύκαμπτες άμορφες περιοχές.



## 1.9 ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Η αλληλεπίδραση των μακρομορίων με υγρά έχει τεραστία πρακτική σημασία. Τα διαλύματα πολυμερών μπορεί να είναι αρχικά ή ενδιάμεσα ή ακόμα και τα τελικά προϊόντα στις πρακτικές εφαρμογές. Για τα γραμμικά και τα διακλαδιζόμενα πολυμερή είναι δυνατόν συνήθως να βρεθεί ένα υγρό που να τα διαλύει πλήρως. Αντίθετα, τα δικτυωμένα πολυμερή δεν διαλύονται σε κανένα υγρό αλλά διογκούνται παρουσία κατάλληλων διαλυτών.

Τα διαλύματα πολυμερών αντιμετωπίζονται ως ομοιογενή συστήματα, κατά τον ίδιο τρόπο όπως και τα μίγματα των συνηθών ουσιών μικρού μοριακού βάρους. Είναι συχνά χρήσιμο να γίνεται διαχωρισμός των διαλυτών πολυμερών σε καλούς και κακούς. Ένας καλός διαλυτής για ένα δεδομένο πολυμερές είναι ισχυρά συμβατός με το πολυμερές, ενώ ένας κακός διαλυτής είναι οριακά συμβατός με το πολυμερές. Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις καλού διαλυτή – πολυμερούς οδηγούν σε τυχαίο σπείρωμα του πολυμερούς σε σχετικά εκτεταμένες διαμορφώσεις ανάλογα με την ισχύ των

αλληλεπιδράσεων. Αντίθετα σε ένα κακό διαλυτή οι αλληλεπιδράσεις διαλυτή - πολυμερούς δεν είναι έντονες, με συνέπεια το τυχαίο σπείρωμα να αναγκάζεται να επιλέξει σχετικά συμπαγείς διαμορφώσεις.

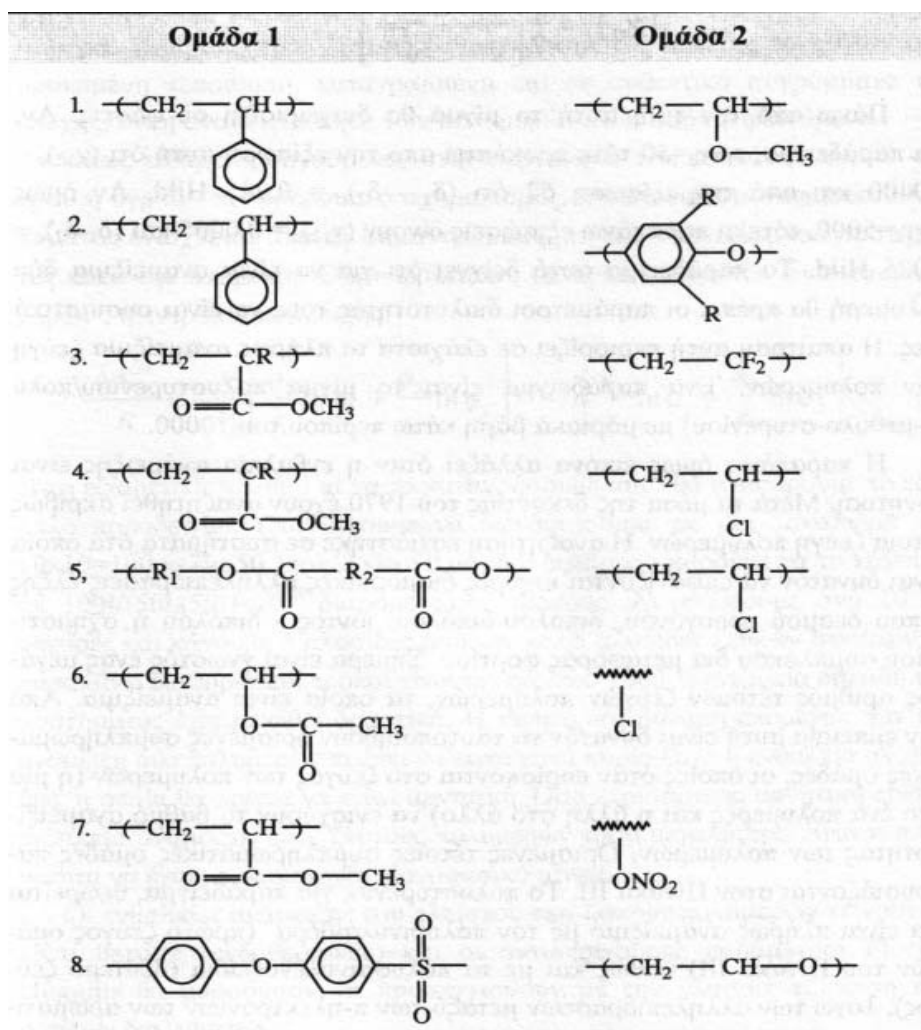
### 1.9.1 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

Ένα από τα συνήθη προβλήματα στη βιομηχανία είναι η συμβατότητα διαλυτών – πολυμερών. Σε ορισμένες εφαρμογές απαιτείται υψηλή διαλυτότητα και σε πολλές άλλες απαιτείται μη διαλυτότητα του πολυμερούς σε κατά το όσο δυνατόν ευρύτερο φάσμα διαλυτών. Για την αποφυγή τυχόν προβλημάτων είναι ιδιαίτερα χρήσιμος ένας οδηγός εκτίμησης των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς – διαλυτή. Στα πλαίσια αυτά έχει βρει εφαρμογή μια ημιεμπειρική προσέγγιση του Hildebrand βασισμένη στην αρχή ‘ τα όμοια διαλύουν όμοια ‘. Η προσέγγιση αποσκοπεί στη συσχέτιση ενθαλπίας ανάμειξης με πυκνότητα συνεκτικής ενέργειας ορίζοντας μια παράμετρο διαλυτότητας. Η μέθοδος που καταλήγει ότι αν η ενθαλπία ανάμειξης δυο συστατικών με παρόμοιες παραμέτρους διαλυτότητας είναι μικρή, είναι κριτήριο συμβατότητας αυτών.

Στα πολυμερή που δεν μπορούμε να υπολογίσουμε την θερμότητα εξάτμισης τους καταφεύγουμε σε άλλες τεχνικές όπως: Η μέθοδος συμβολής χαρακτηριστικών ομάδων από τους Small και Hoy, οι οποίοι παρουσιάζουν σε πίνακες τιμές διαμοριακών σταθερών έλξης χαρακτηριστικών ομάδων, από τις οποίες μπορεί να υπολογιστεί με ικανοποιητική ακρίβεια η παράμετρος διαλυτότητας του πλείστου των πολυμερών.

## 1.9.2 ΜΙΓΜΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ – ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

Τα μίγματα πολυμερούς – πολυμερούς ή, απλούστερα, τα μίγματα πολυμερούς παρουσιάζουν ένα τεράστιο τεχνολογικό ενδιαφέρον δεδομένου ότι, κατά αρχήν, μπορεί κανείς να παράγει νέα υλικά με απλή φυσική ανάμειξη. Εντούτοις η ελκυστική αυτή ιδέα είναι ιδιαίτερα δύσκολο να πραγματοποιηθεί στην πράξη. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι συστηματική μελέτη των μιγμάτων πολυμερών άρχισε στα μέσα της δεκαετίας 70 με εκρηκτικούς στην αρχή ρυθμούς, οι οποίοι διατηρούνται σε υψηλά επίπεδα μέχρι σήμερα. Ένας από τους λόγους καθυστέρησης της μελέτης τους ήταν η εδραιωμένη πεποίθηση μη αναμειξιμότητας των πολυμερών. Από την δεκαετία του 70 και μετά έχουν αναζητηθεί τέτοια ζεύγη πολυμερών εστιάζοντας σε συστήματα στα οποία είναι δυνατόν να εμφανιστούν ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις έλξης τύπου δεσμού υδρογόνου, δίπολο-δίπολο, ιόντος –δίπολου ή σχηματισμό σύμπλοκο δια μεταφοράς φορτίου. Σήμερα είναι γνωστός ένας μεγάλος αριθμός τέτοιων ζευγών πολυμερών. Από την εμπειρία αυτή είναι δυνατόν να ταυτοποιηθούν ορισμένες συμπληρωματικές ομάδες, οι οποίες όταν βρίσκονται στο ζεύγος πολυμερών ενισχύουν το βαθμό αναμειξιμότητας των πολυμερών. Ορισμένες παρουσιάζονται στο Πίνακα 1.9.2.A, που ακολουθεί.



Πίνακα 1.9.2.α Συνήθεις συμπληρωματικές ομάδες μιγμάτων πολυμερών.

## 1.10 ΟΙΚΟΝΟΜΟΤΕΧΝΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

Τα πλαστικά αποτελούν πλέον, βασικά υλικά του σύγχρονου πολιτισμού. Ο ρόλος τους σήμερα είναι σημαντικός για καταναλωτικές και κατασκευαστικές χρήσεις και στο μέλλον αναμένεται πρωταγωνιστικός. Τα πλαστικά παρότι είναι σχετικά νέα υλικά, τα τελευταία χρόνια γνώρισαν αλματώδη ανάπτυξη χάρη στις εξαιρετικές και σε μερικές περιπτώσεις, μοναδικές τους ιδιότητες.

### 1.10.1 ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΟΛΥΟΛΕΦΙΝΩΝ

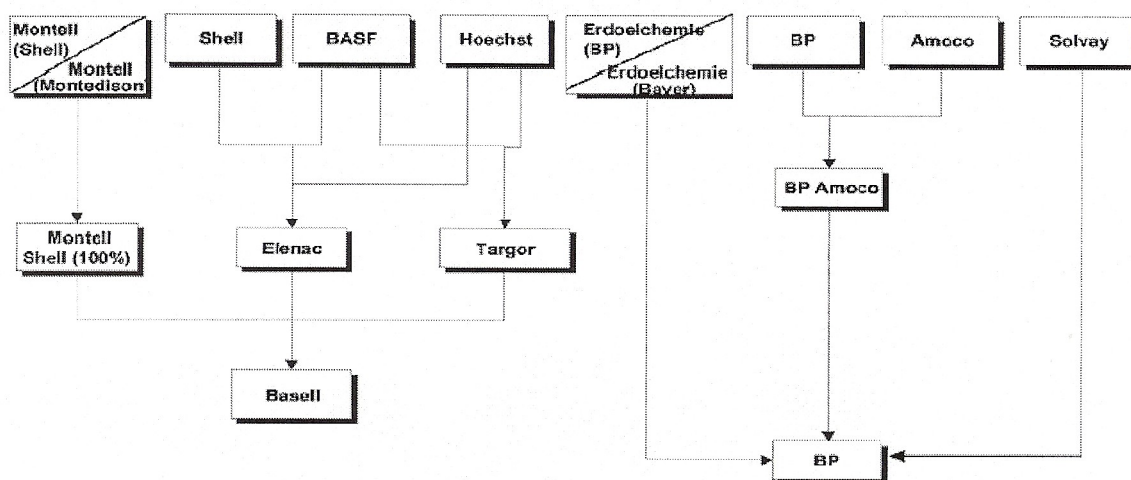
Η αγορά των πολυολεφίνων κατατάσσεται στις πιο ανταγωνιστικές και επικερδής κυρίαρχες χημικές βιομηχανίες, στο Πίνακα 1.10.1.α απεικονίζεται η διεθνής ζήτηση σε θερμοπλαστικά. Ανάμεσα στην ευρεία ποικιλία πολυμερικών υλικών, οι πολυολεφίνες έχουν τη μεγαλύτερη ζήτηση. Οι πιο εμπορικές πολυολεφίνες είναι το (χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο) LDPE, το (Υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο) HDPE, το (Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας) LLDPE και το πολυπροπυλένιο PPI.

Product	Demand (Thousand of Tones)				Market share (%)	
	1983	1990	1995	2005	1990	2005
LDPE	11,322	13,999	14,367	15,873	19.4%	12.7%
LLDPE	1,460	4,739	7,760	15,251	6.6%	12.2%
HDPE	6,411	11,439	14,327	20,925	15.8%	16.7%
PP	8,422	12,587	17,066	27,710	17.5%	22.1%
Sub Total	25,615	42,764	53,520	79,959	59.3%	63.7%
Other (PVC, PS, ABS)	20,001	29,362	34,369	45,395	40.7%	36.3%
<b>Total</b>	<b>45,616</b>	<b>72,126</b>	<b>87,889</b>	<b>125,154</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>

Πίνακας 1.10.1.α Διεθνής ζήτηση σε Θερμοπλαστικά

Η βιομηχανία των πολυολεφινών στη Δυτική Ευρώπη φαίνεται να βρίσκεται σε ύφεση σε σχέση με της Βόρειας Αμερικής. Αντιμετωπίζει το πρόβλημα υψηλών επιπέδων παραγωγής χωρίς αντίστοιχη αύξηση στη ζήτηση, καταλήγοντας σε αρνητικό περιθώριο κέρδους. Φαίνεται ότι η παραγωγή του LDPE παραμένει σχεδόν ίδια τα τελευταία επτά έτη, ενώ το LLDPE παρουσιάζει την μεγαλύτερη αύξηση παραγωγής σε σχέση με τις άλλες πολυολεφίνες. Αυτή η τάση υποδεικνύει μια συνεχιζόμενη αύξηση ενδιαφέροντος σε καταλυτικές τεχνολογίες παραγωγής, χαμηλής πίεσης πολυολεφινών και συνεχιζόμενη ζήτηση για παραδοσιακές τεχνολογίες παραγωγής LDPE.

Σε αυτές οι τάσεις πρέπει να ληφθούν υπόψη οι δραστηριότητες συνένωση που παρατηρούνται τα τελευταία δέκα χρόνια ανάμεσα σε αρκετούς παραγωγούς πολυολεφινών στη Δ.Ευρώπη (Σχήμα 1.10.1.α). Η συγχώνευση ανάμεσα στους παραγωγούς πολυολεφινών έχει επηρεαστεί από πληθώρα οικονομικούς παράγοντες όπως παραγωγή και οικονομική ζήτηση, κόστος ακατέργαστων υλικών και υψηλότερο περιθώριου κέρδους σε εναπομείναντες αντιστοίχους ανταγωνιστικούς τομείς.



Source: Borealis Presentation to financial community, November 2002

Σχήμα 1.10.1.α Διάγραμμα δραστηριοτήτων συνένωσης παραγωγών πολυολεφινών

Παρόλο τον προσανατολισμό της ερευνάς σε τεχνολογίες χαμηλής πίεσης. Οι πολυολεφίνες LLDPE, HDPE, LDPE και PP τα τελευταία δέκα χρόνια παράγονται από μεθόδους πολυμερισμού υψηλής πίεσης, κερδίζοντας έδαφος σε σχέση με τις νέες τεχνολογίες.

Από εκτίμηση οικονομικών πινάκων καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι μακροοικονομικές καταστάσεις αν την υφήλιο όπως και στη Δ. Ευρώπη όπως Αγγλία, Γερμανία και Γαλλία δεν δείχνουν τάσεις ανάκαμψης στο προσεχώς μέλλον. Η βιομηχανία συνεχώς επικεντρώνεται στο αυξανόμενο κέρδος και αυξάνοντας την αποτελεσματικότητα λειτουργικότητα. Αυτό έχει κινητοποιήσει κύριους παραγωγούς πολυολεφινών να βελτιώσουν την ερευνητικές -αναπτυξιακές δραστηριότητες (τεχνολογίες ανακύκλωσης) ή και να υποστηρίζονται τραγικές συγχωνεύσεις και συμμαχίες με κυρίαρχες πετρελοπαραγωγικές εταιρίες στη μέση ανατολή.

## 1.10.2 ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

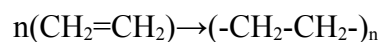
- ο **ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ:** Το πολυαιθυλένιο μπορούμε να το συναντήσουμε σε πολλές μορφές, από παχύρρευστο υγρό μέχρι και κηρώδες στερεό. Οι ιδιότητες του είναι μεταβλητές. Είναι αδρανής συνθετική ύλη πολύ χαμηλού κόστους και ευρύτατα χρησιμοποιούμενη. Η παραγωγή του από το 1930 που πρωτοεμφανίστηκε και μετά, παρουσιάζει τόσο πολύ μεγάλη εξέλιξη, ώστε να χαρακτηρίζεται ως το βιομηχανικό προϊόν με την μεγαλύτερη ανάπτυξη σε ολόκληρη την ιστορία της χημείας.

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της δομής του πολυαιθυλενίου που επηρεάζουν τις ιδιότητες του είναι :

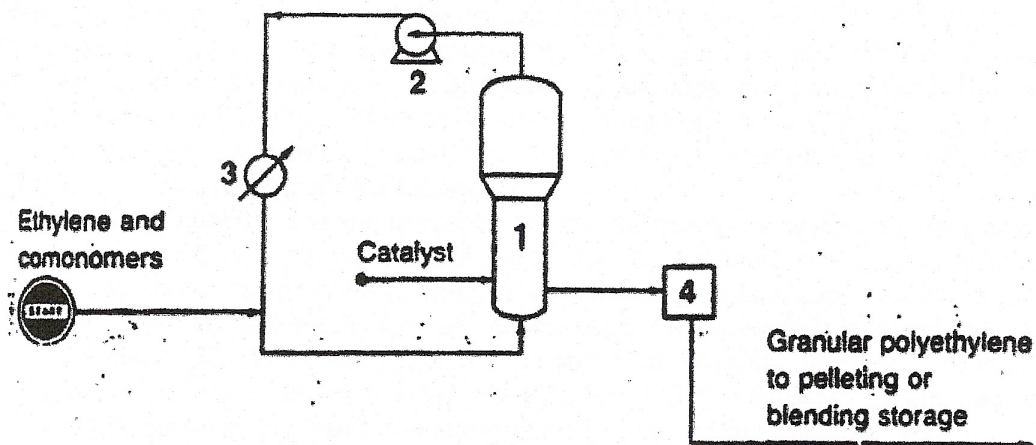
1. Ο βαθμός διακλάδωσης του πολυμερούς (καθορίζει την κρυσταλλικότητα και την πυκνότητα)
2. Το μέσο μοριακό βάρος MB
3. Η κατανομή του μοριακού βάρους

Το HDPE, έχει λιγότερες διακλαδώσεις από το LDPE και είναι πολύ κρυσταλλικό (90% και περισσότερο). Η κρυσταλλικότητα του LDPE είναι γύρω στο 50%.

- ο **ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ:** Σε βιομηχανική κλίμακα το πολυαιθυλένιο σχηματίζεται από πολυμερισμό του αιθυλενίου με -όπως συνηθίζεται να λέγεται -κατάλληλο βαθμό πολυμερισμού (99,9% καθαρότητα) και ουσιαστικά απαλλαγμένο από άλλες ολεφίνες, αιθίλια και διένια), κάτω από καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, παρουσία καταλύτη:



Η αντίδραση είναι εξώθερμη και η έναρξη της διεργασίας του πολυμερισμού μπορεί να είναι ομοιογένειες ( με ρίζες ή κατιόντα ) ή ετερογενής (στερεός καταλύτης). Μια απλουστευμένη παραγωγική διαδικασία, είναι αυτή της Unipol. (Σχημα 1.10.2.α)



Σχήμα 1.10.2.α Παραγωγική διαδικασία παραγωγής Πολυαιθυλενίου.

Αέριο αιθυλένιο και καταλύτης ( $Ti, Si-Al, Cr_2O_3, Mo$  κ.α) τροφοδοτούν τον αντιδραστήρα όπου γίνεται ο πολυμερισμός. Το αιθυλένιο που δεν αντιδρά ανακυκλώνεται πίσω στον αντιδραστήρα. Το παραγόμενο πολυμερές λαμβάνεται από το πλευρό του αντιδραστήρα και οδηγείται προς διαχωρισμό για να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες προσμίξεις.

Υπάρχουν τέσσερις τύποι βασικών αντιδράσεων για την παραγωγή του πολυαιθυλενίου ,που έχουν βιομηχανική σημασία :

1. Υψηλής πίεσης Ελευθέρων ριζών πολυμερισμός, χρησιμοποιώντας οξυγόνο ,υπεροξείδια ή άλλους ισχυρούς οξειδωτές .
2. Χαμηλής πίεσης πολυμερισμός μέσω ετερογενούς κατάλυσης, με καταλύτες μεταλλικά οξείδια μεταπτώσεως όπως οξείδιο του μολυβδαινίου ή οξείδιο του χρωμίου υποστηριζόμενο με ανόργανους φορείς .
3. Χαμηλής πίεσης πολυμερισμός μέσω ανοικτής κατάλυσης χρησιμοποιώντας καταλύτες Ziegler, όπως αλκύλια του Αλουμινίου.
4. Χαμηλής πίεσης πολυμερισμός με καταλύτες Ziegler υποστηριζόμενους σε ανόργανους φορείς.

Οι παραδοσιακές χαμηλής πίεσης διεργασίες παράγουν το υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο .Η θερμοκρασία πολυμερισμού κυμαίνεται από  $50-300^{\circ}C$  σε πιέσεις  $0.1-20Mpa$ .Ο πολυμερισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί σε σταθερό ή και ρευστό στρώμα καταλύτη ,ή με τον καταλύτη να βρίσκεται σε παχύρρευστη μορφή στο μίγμα το οποίο μπορεί να περιέχει διαλυτή ή κάποιο αραιωτικό μέσο Τα πολυμερή που παράγονται σε διεργασίες χαμηλής πίεσης είναι πιο γραμμικά από αυτά που παράγονται στις υψηλής πίεσης.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1**

### **Ελληνική Βιβλιογραφία**

- 1) Κ.ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΥ ,ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2000.
- 2) Γ.ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΙΔΗΣ ,ΣΙΔΕΡΙΔΟΥ ,ΧΗΜΕΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2006.
- 3) Ι.ΠΑΝΤΕΛΗΣ ,ΜΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΤΕΧΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ,ΑΘΗΝΑ 1996.
- 4) Γ.ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΥ ,ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ,ΑΘΗΝΑ 1969
- 5) Ε.ΜΗΤΣΟΥΛΗ ΠΑΠΑΣΠΥΡΙΔΗ ,ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ
- 6) Ε.ΜΗΤΣΟΥΛΗ ,ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ .
- 7) Α.ΜΑΜΑΛΗΣ, ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ,ΑΘΗΝΑ1998

### **Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία**

- 8) OCTAVE LEVENSPIEL ,CHEMICAL REACTION ENGINEERING,NEW YORK 1996
- 9) JOEL R.FRIED ,POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY,NEW JERSEY 1995.
- 10) HERVE MORAND,POLYMER ENGINEERING,2001
- 11) M.BAKER-JOEY MEAD ,THERMOPLASTIC,MASSACHUSSETS 2000

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

## **ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**



## 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΡΕΟΛΟΓΙΑ

Στις περισσότερες διεργασίες μορφοποίησης απαιτεί κατανόηση των φαινομένων μεταφοράς που λαμβάνουν χώρα, πρώτιστα αλλά και της ρευστομηχανικής των πολυμερών. Η μελέτη ροής των πολυμερικών υλικών αποτελεί κλάδο της γενικότερης επιστήμης της **ρεολογίας**, η οποία ορίζεται ως η "Η μελέτη της ροής και παραμόρφωσης των υλικών" (Bird et al. 1960).

Χαρακτηρίζοντας τα υλικά με βάση μια χρονική σταθερά  $\lambda$ (s), θα λέγαμε ότι για να υπάρξει ροή, π.χ. το νερό χρειάζεται  $10^{-12}$  sec για να ρεύσει, το γυαλί  $10^8$  sec (100 χρόνια) και τα πολυμερικά τήγματα έχουν  $\lambda$  που κυμαίνεται μεταξύ  $10^{-2}$  έως  $10^2$  sec. Τα πολυμερικά υλικά έχουν την ιδιότητα να συμπεριφέρονται είτε ως υγρά (ιξώδη υλικά) είτε ως στέρεα (ελαστικά υλικά), γι' αυτό τα ονομάζουμε και **ιξωδοελαστικά υλικά**. Σημαντικός κλάδος της ρεολογίας είναι η **υπολογιστική ρεολογία** σκοπός της οποίας είναι η ανάπτυξη και επίλυση μαθηματικών μοντέλων ή ρεολογικών καταστατικών εξισώσεων που περιγράφουν την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών.

## 2.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Η συμπεριφορά ενός ιξώδους ρευστού σε κίνηση μπορεί να περιγραφεί με βάση τις τρεις κλασικές εξισώσεις διατήρησης των φαινομένων μεταφοράς, δηλαδή, τις εξισώσεις συνέχειας, κίνησης και ενέργειας, που βασίζονται στις αρχές διατήρησης μάζας, ορμής και ενέργειας αντίστοιχα. Για απλούστευση χρησιμοποιείται το σύστημα ορθογωνίων συντεταγμένων. Αν  $\rho$  η πυκνότητα του ρευστού μας και  $v_x, v_y, v_z$  οι συνιστώσες της ταχύτητας του σε ένα σημείο, η εξίσωση συνέχειας (αρχή διατήρησης μάζας) σε ορθογώνιο σύστημα συντεταγμένων  $(x, y, z)$  γράφεται :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \left[ \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho v_y) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) \right]$$

Είτε :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \text{div} (\rho \vec{v}) = - (\mathbf{v} \cdot \nabla \rho)$$

Για ασυμπιεστο ρευστό (μόνιμο ή μη μόνιμο) :

$$\mathbf{v} \cdot \nabla = 0$$

Η εξίσωση κίνησης βασίζεται στην αρχή διατήρηση της ορμής και έχει τη μορφή :

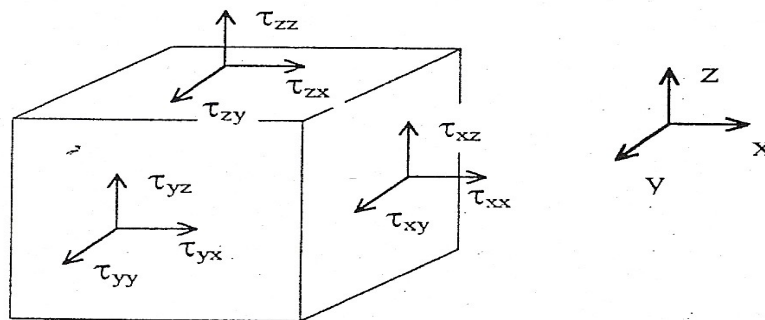
$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) + (\mathbf{v} \cdot \nabla) (\rho \vec{v}) = (\mathbf{v} \cdot \nabla) \Psi + \rho \vec{g}$$

Όπου :

$$\Psi = -P \mathbf{I} + \tau$$

Και P η υδροδυναμική συνιστώσα τάσεων (βαθμοτό μέγεθος), I ο μοναδιαίος τανυστής και  $\tau$  ο αποκλίνων τανυστής των διατμητικών τάσεων. (Σχήμα 2.2.α)

$$\Psi = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{x\psi} & \tau_{xz} \\ \tau_{\psi x} & \tau_{\psi\psi} & \tau_{\psi z} \\ \tau_{zx} & \tau_{z\psi} & \tau_{zz} \end{pmatrix}$$



$\tau_{xx}, \tau_{yy}, \tau_{zz} \Rightarrow$  Κάθετες τάσεις

$\tau_{xy}, \tau_{yx}, \tau_{yz}, \tau_{zy}, \tau_{zx}, \tau_{xz} \Rightarrow$  Διατμητικές τάσεις

Σχήμα 2.2.α Διευθέτηση του συνόλου των τάσεων του τανυστή των διατμητικών τάσεων στο χώρο

Οι όροι του αριστερού σκέλους της εξίσωσης διατήρησης της ορμής αντιπροσωπεύουν **δυνάμεις αδρανείας**, ενώ οι όροι του δεξιού σκέλους αντιπροσωπεύουν **δυνάμεις πίεσης, δυνάμεις (ιξώδων) τάσεων και δυνάμεις βαρύτητας**. Αντίστοιχα τα πολυμερή σε κατάσταση τήγματος χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά υψηλά ιξώδη. Ο αριθμός Reynolds ( $Re = \rho V D / \mu$ ) είναι πολύ μικρός κάτω από συνήθεις συνθήκες επεξεργασίας ( $Re = 10^{-4}$  έως  $10^{-1}$ ), επομένως η ροή των πολυμερών είναι πάντοτε **στρωτή**.

Έτσι κάνοντας τις εξής παραδοχές :

- Ότι οι δυνάμεις συναγωγής (αδρανείας) δεν είναι σημαντικές (έρπουσα ροή).
- Οι δυνάμεις βαρύτητας σχεδόν αμελητέες.
- Η ροή κυριαρχείται από την ισορροπία δυνάμεων πίεσης και ιξώδους (τάσεων).

Ισχύει:

$$0 = -\mathbf{U} \mathbf{P} + \mathbf{U} \Psi$$

Τέλος, από την αρχή διατήρησης της ενέργειας προκύπτει η εξίσωση ενέργειας:

$$\rho \cdot \frac{D\mathbf{E}}{Dt} = -\mathbf{U} \mathbf{q} - \mathbf{P} (\mathbf{U} \vec{\mathbf{U}}) + (\Psi \mathbf{U} \vec{\mathbf{U}}) + \mathbf{S}$$

Όπου:

$\mathbf{E}$  η εσωτερική ενέργεια ανά μονάδα όγκου του ρευστού.

$\mathbf{q}$  το άνυσμα της πυκνότητας θερμορροής

$\mathbf{S}$  το πόσο της ενέργειας που εκλύεται από την αντίδραση ανά μονάδα μάζας και χρόνου.

Ένα ρευστό σε κίνηση μπορεί να ρέει (χωρική μετατόπιση του κέντρου βάρους) αλλά και απλώς να περιστρέφεται. Γενικά ισχύει :

$$\mathbf{U} \vec{\mathbf{u}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \mathbf{x}} \\ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \psi} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \psi} & \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \psi} \\ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{z}} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{z}} & \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \mathbf{z}} \end{pmatrix} = \mathbf{grad} \vec{\mathbf{u}} = \frac{1}{2} (\dot{\gamma} + \omega)$$

Όπου  $\gamma$  είναι τανυστής ρυθμού παραμόρφωσης :

$$\dot{\gamma} = \mathbf{U} \vec{\mathbf{u}} + \mathbf{U}^T \vec{\mathbf{u}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \mathbf{x}} \\ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \psi} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \psi} & \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \psi} \\ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{z}} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{z}} & \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \mathbf{z}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \psi} & \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{z}} \\ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \psi} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{z}} \\ \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \psi} & \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \mathbf{z}} \end{pmatrix} =$$

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \mathbf{u}_x & \frac{1}{2} (\mathbf{v}_x + \mathbf{u}_\psi) & \frac{1}{2} (\mathbf{u}_z + \mathbf{w}_x) \\ \frac{1}{2} (\mathbf{v}_x + \mathbf{u}_\psi) & \mathbf{v}_\psi & \frac{1}{2} (\mathbf{v}_z + \mathbf{w}_\psi) \\ \frac{1}{2} (\mathbf{u}_z + \mathbf{w}_x) & \frac{1}{2} (\mathbf{v}_z + \mathbf{w}_\psi) & \mathbf{w}_z \end{pmatrix}$$

Και  $\omega$  ο τανυστής ρυθμού περιστροφής :

$$\omega = \mathbf{U} \vec{\mathbf{u}} - \mathbf{U}^T \vec{\mathbf{u}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \mathbf{x}} \\ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \psi} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \psi} & \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \psi} \\ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{z}} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{z}} & \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \mathbf{z}} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \psi} & \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{z}} \\ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \psi} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{z}} \\ \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \psi} & \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \mathbf{z}} \end{pmatrix} =$$

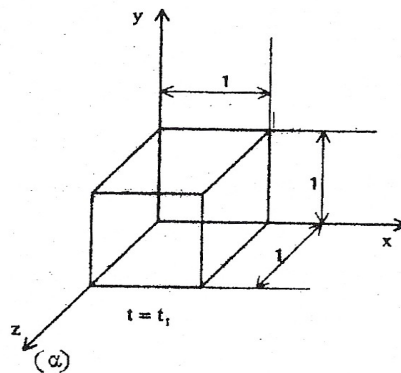
$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2} (\mathbf{v}_x - \mathbf{u}_\psi) & \frac{1}{2} (\mathbf{u}_z - \mathbf{w}_x) \\ \frac{1}{2} (\mathbf{v}_x - \mathbf{u}_\psi) & 0 & -\frac{1}{2} (\mathbf{w}_\psi - \mathbf{v}_z) \\ -\frac{1}{2} (\mathbf{u}_z - \mathbf{w}_x) & \frac{1}{2} (\mathbf{w}_\psi - \mathbf{v}_z) & 0 \end{pmatrix}$$

## 2.3 ΑΠΛΕΣ ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΡΟΕΣ

Είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε πως συμπεριφέρεται ένα ρευστό σε απλές ροές, οι οποίες είναι εύκολο να μελετηθούν. Από τη στιγμή που γνωρίζουμε τη συμπεριφορά του ρευστού στις πρότυπες ροές, τότε μπορούμε να επιχειρήσουμε να το μελετήσουμε σε πιο πολύπλοκες.

### 2.3.1 ΡΟΗ ΔΙΑΤΜΗΣΗΣ

Η πιο απλή ροή μεταξύ τοιχωμάτων, είναι αυτή μεταξύ δυο παράλληλων πλακών, και λέγεται απλή ροή διάτμησης. (Σχήμα 2.3.1.α)



Σχήμα 2.3.1.α Απλή ροή διάτμησης

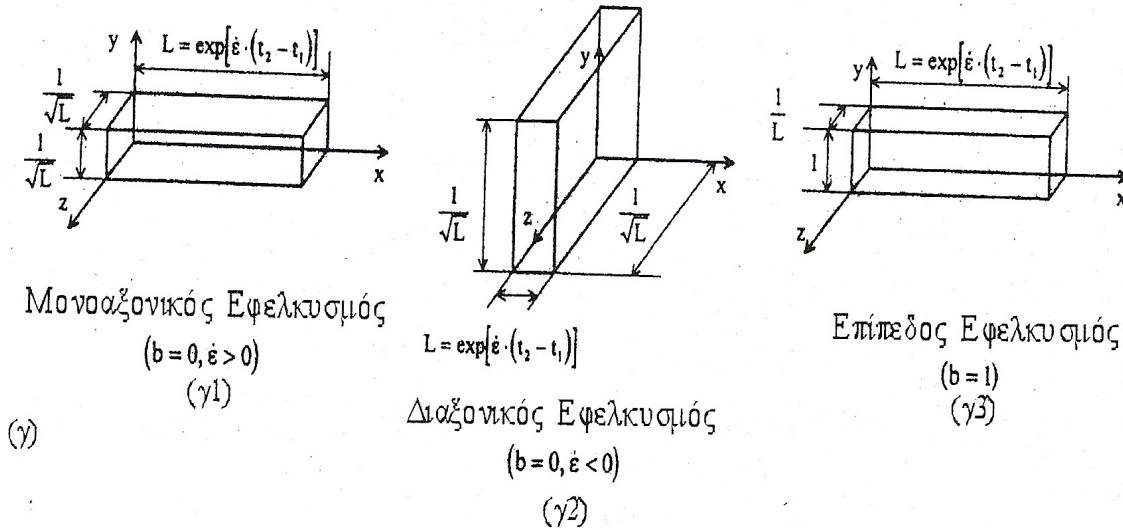
Οι συνιστώσες τις ταχύτητας για απλή διατμητική ροή δίνονται από τις σχέσεις :

$$V_x = \gamma(t)y, \quad V_y = V_z = 0$$

όπου  $\gamma(t)$  είναι ο ρυθμός παραμόρφωσης σε διάτμηση.

### 2.3.2 ΡΟΕΣ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ

Οι πιο απλές ροές, με έλλειψη τοιχωμάτων, είναι οι ροές όπου το πολυμερές υλικό τεντώνεται (εφελκύεται). Υπάρχουν γενικά τρεις τρόποι εφελκυσμού (Σχήμα 2.3.2.α).



Σχήμα 2.3.2.α Τα τρεις είδη εφελκυσμού

Οι συνιστώσες της ταχύτητας για ροές εφελκυσμού (ροές απαλλαγμένες διάτμησης) δίνονται από τις σχέσεις :

$$\mathbf{V}_x = \dot{\epsilon} \cdot x \quad \mathbf{V}_y = -\frac{1}{2} \dot{\epsilon} (1-b) \cdot y \quad \mathbf{V}_z = -\frac{1}{2} \dot{\epsilon} (1+b) \cdot z$$

Όπου  $\dot{\epsilon}$  είναι ο ρυθμός παραμόρφωσης σε εφελκυσμό και  $b$  είναι μια σταθερά, η οποία μπορεί να είναι είτε 0 είτε 1. Ο συνδυασμός των  $\dot{\epsilon}$  και  $b$  δίνει όλες τις ροές εφελκυσμού :

- Όταν  $b=0$  και  $\dot{\epsilon}>0$ , ο εφελκυσμός είναι μονοαξονικός.
- Όταν  $b=0$  και  $\dot{\epsilon}<0$ , ο εφελκυσμός είναι διαξονικός.
- Όταν  $b=1$  και  $\dot{\epsilon}>0$ , έχουμε επίπεδο εφελκυσμό.

Σε εφελκυσμό ο τανυστής του ρυθμού των παραμορφώσεων είναι :

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \begin{pmatrix} 2 \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon} (1-b) & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon} (1+b) \end{pmatrix}$$

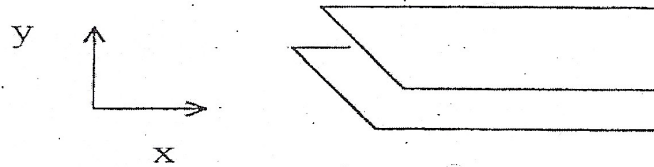
Σε διατμητική ροή ο στοιχειώδης μοναδιαίος όγκος λαμβάνει κλίση από την καταπόνηση τάσης που δέχεται. Η κλίση δίνεται από την γωνία που σχηματίζει η άκρη του με τον άξονα  $y$ ,  $\gamma(t_2-t_1)$ , η οποία αποτελεί τη διατμητική παραμόρφωση  $\gamma$ .

### 2.3.3 ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΡΟΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΤΗΓΜΑΤΩΝ ΣΕ ΑΓΩΓΟΥΣ

ο ΡΟΕΣ ΜΟΝΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ:

Οι παρακάτω τύποι είναι ιδιαίτερης σημασίας σε πρακτικές εφαρμογές. Πρόκειται για ροές σε μια μόνο κατεύθυνση.

- Επίπεδη ροή

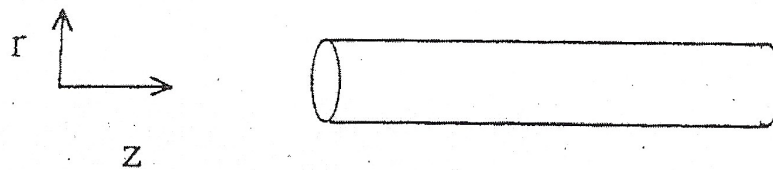


**x - κατεύθυνση :**  $0 = - \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y}$

οπου

$$\tau_{xy} = \eta \frac{\partial V_x}{\partial y}$$

- Αξονοσυμμετρική ροή

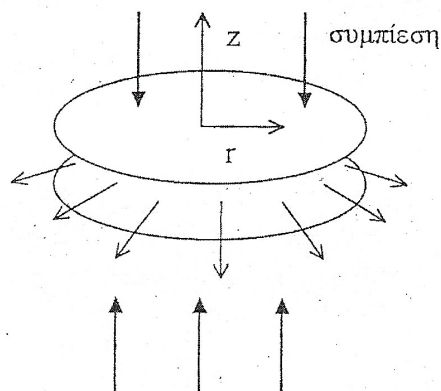


**z - κατεύθυνση :**  $0 = - \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r \tau_{rz})}{\partial r}$

οπου

$$\tau_{rz} = \eta \frac{\partial V_z}{\partial r}$$

- Ακτινική ροή

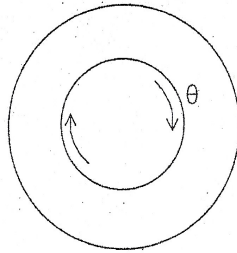


$$r - \text{κατεύθυνση} : 0 = - \frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\partial (\tau_{rz})}{\partial z}$$

ΟΠΟΥ

$$\tau_{rz} = \eta \frac{\partial V_r}{\partial z}$$

- Δακτυλική ροή Couette ή και ροή οπισθέλκουσας, λαμβάνει χώρα όταν ένα από τα δυο στέρεα όρια του πεδίου κινείται ενώ το άλλο παραμένει ακίνητο .



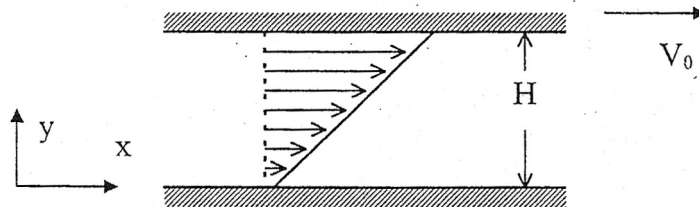
$$\theta - \text{κατεύθυνση} : 0 = - \frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \tau_{r\theta})}{\partial r}$$

ΟΠΟΥ

$$\tau_{r\theta} = \eta r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{V_\theta}{r} \right)$$

#### ο ΡΟΗ ΟΠΙΣΘΕΛΚΟΥΣΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΠΛΑΚΩΝ

Η ροή οπισθέλκουσας (drag flow) λαμβάνει χώρα όταν μια από τις πλάκες κινείται με ταχύτητα  $V_0$  ενώ η άλλη παραμένει ακίνητη. Δεν χρειάζεται βαθμίδα πίεσης για την δημιουργία πεδίου ροής.



$$0 = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y}$$

$$\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} = 0$$

$$\tau_{xy} = \text{const}$$

$$m \dot{\gamma} \frac{dv_x}{dy} \dot{\gamma}^{n-1} \frac{dv_x}{dy} = \text{const}$$

$$\frac{dv_x}{dy} = \text{const}$$

οπότε προκύπτει  $v_x = c_1 y + c_2$

οριακές συνθήκες  $\psi = 0 \quad v_x = 0 \quad \psi = H \quad v_x = V_0$

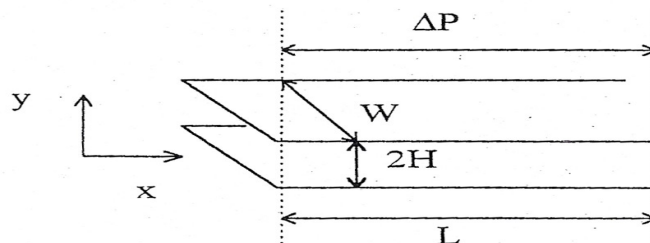
οπότε προκύπτει  $v_x = \left( \frac{V_0}{H} \right) \psi$

Η μέση ταχύτητα δίνεται από  $V_{\text{avr}} = \frac{1}{2} V_0$

Η ογκομετρική παροχή για αγωγό πλάτους  $w$  δίνεται από  $Q = \frac{1}{2} V_0 H W$

#### ο ΡΟΗ ΥΠΟ ΠΙΕΣΗ ΡΕΥΣΤΟΥ ΕΚΘΕΤΙΚΟΥ ΝΟΜΟΥ

- Μεταξύ παράλληλων πλακών:



Η μέγιστη ταχύτητα στο κέντρο για  $\psi = 0$  :

$$V_{\text{max}} = \frac{n}{n+1} \left[ \frac{H^{n+1}}{m} \left( \frac{\Delta P}{L} \right) \right]^{\frac{1}{n}}$$

και

$$v_x = V_{\text{max}} \left[ 1 - \left( \frac{\psi}{H} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right]$$

Η μέση ταχύτητα :

$$V_{\text{avg}} = V_{\text{max}} \frac{n+1}{2n+1}$$



Η ογκομετρική παροχή ανά μονάδα πλάτους :

$$\frac{Q}{w} = 2 H V_{avg} = \frac{2n}{2n+1} \left( \frac{1}{m} \frac{\Delta P}{L} \right)^{\frac{1}{n}} H^{\frac{2n+1}{n}}$$

Η πτώση πίεσης :

$$\Delta P = m H^{-(2n+1)} L \left[ \frac{2n}{2n+1} \frac{Q}{w} \right]^n$$

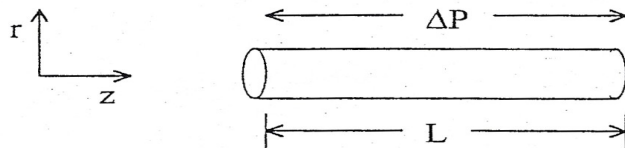
Ο ρυθμός διάτμησης :

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\partial V_x}{\partial \psi} = -\frac{n+1}{n} V_{max} \frac{1}{H^{\frac{n+1}{n}}} \psi^{\frac{1}{n}} = -\frac{n+1}{n} V_{max} \frac{1}{H} \left( \frac{\psi}{H} \right)^{\frac{1}{n}}$$

Η μέγιστη διατμητική τάση στα τοίχωματά :

$$\tau_w = m \left[ \frac{2n+1}{n} \frac{2Q}{4WH^2} \right]^n$$

- Σε κυλινδρικό αγωγό:



Εξίσωση ορμής :

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz})$$

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\Delta P}{L}$$

$$\tau_{rz} = m \left| \frac{\partial V_z}{\partial r} \right|^{n-1} \frac{\partial V_z}{\partial r}$$

Οριακές συνθήκες :  $r = 0 \quad \frac{\partial V_z}{\partial r} = 0 \quad r = R \quad V_z = 0$

Οπότε :

$$V_z = V_{max} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right]$$

$$V_{\max} = \frac{n+1}{n} \left[ \frac{R^{n+1}}{2m} \left( \frac{\Delta P}{L} \right) \right]^{\frac{1}{n}}$$

$$V_{\text{avg}} = \frac{n+1}{3n+1} V_{\max}$$

Ογκομετρική παροχή :

$$Q = \pi \frac{n}{3n+1} \left[ \frac{1}{2m} \left( \frac{\Delta P}{L} \right) \right]^{\frac{1}{n}} R^{\frac{3n+1}{n}}$$

Η πτώση πίεσης :

$$\Delta P = 2mL \left[ \frac{3n+1}{n} \frac{Q}{\pi} R^{-\frac{(3n+1)}{n}} \right]^n$$

ο **ΡΟΗ ΣΕ ΚΥΛΙΝΔΡΙΚΟ ΑΓΩΓΟ ΜΕ ΟΛΙΣΘΗΣΗ ΣΤΑ ΤΟΙΧΩΜΑΤΑ:**

Στα πολυμερικά τήγματα έχει παρατηρηθεί ότι πάνω από μια ορισμένη τιμή της διατμητικής τάσης στο τοίχωμα επέρχεται ολίσθηση (συνήθως γύρω στα 0,09 Μρα για PE). Η ταχύτητα ολίσθησης  $V_s$  αποτελεί σημαντική ποσότητα, αλλά είναι δύσκολο να μετρηθεί. Μια σχετικά εύκολη μέθοδο είναι αυτή του Mooney.

Ο φαινομενικός ρυθμός διάτμησης δίνεται από :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

Η παροχή για μέση ταχύτητα χωρίς ολίσθηση δίνεται από :

$$Q = \pi R^2 V_{avg}$$

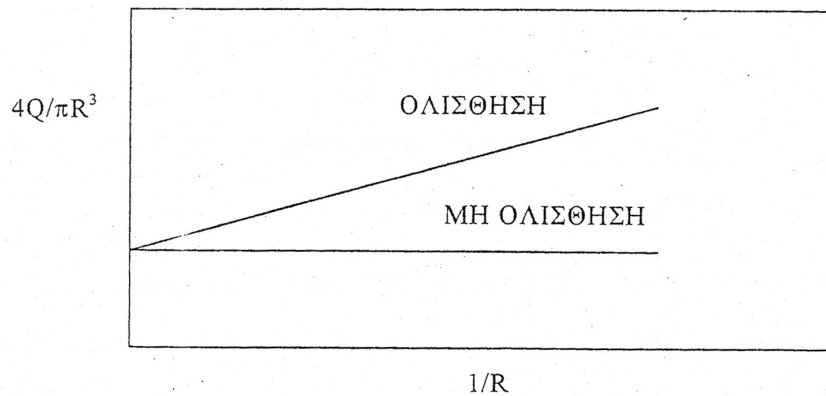
Στη περίπτωση με ταχύτητα ολίσθησης

$$Q = \pi R^2 (V_{avg} - V_s)$$

Και ο φαινομενικός ρυθμός διάτμησης δίνεται:

$$\frac{4Q}{\pi R^3} = \dot{\gamma}_{app,s} + \frac{4V_s}{R}$$

Η γραφική παράσταση του όρου  $4Q/\pi R^3$  με το  $1/R$  πρέπει να δώσει οριζόντια γραμμή παράλληλη με τον άξονα  $x$ , εάν δεν υπάρχει ολίσθηση. Εάν υπάρχει ολίσθηση, η κλίση της καμπύλης πρέπει να ισούται με  $4V_s$ . (Σχήμα 2.3.3.α)

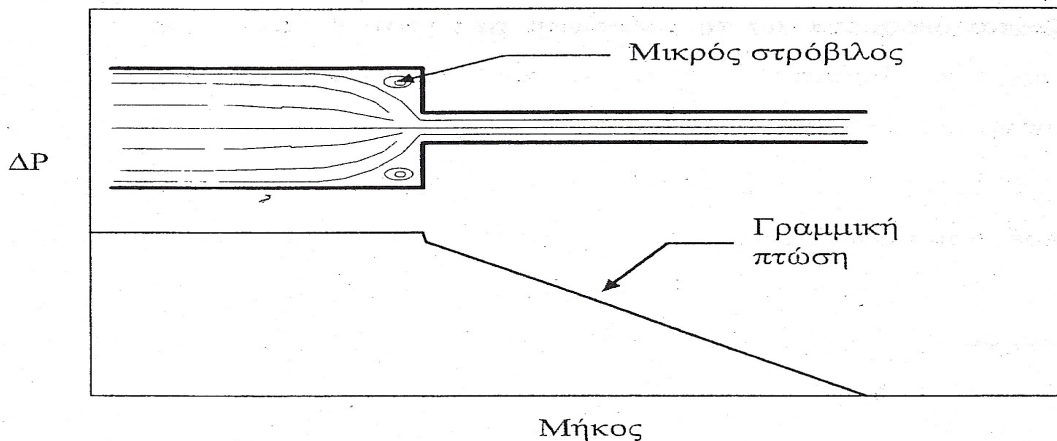


Σχήμα 2.3.3.α Γραφική απεικόνιση σχέσης φαινομενικού ρυθμού διάτμησης

Συνηθής τιμές για τα παραπάνω σε μια επεξεργασία εμβολής είναι οι εξής παρακάτω. Η διατμητική τάση κυμαίνεται στα 0,2 MPa και η μέγιστη ταχύτητα στο κέντρο της μήτρας γύρω στα 250 mm/sec .

ο **ΡΟΗ ΣΕ ΑΠΟΤΟΜΗ ΣΥΣΤΟΛΗ:**

Σε ροή πολυμερικών τηγμάτων ο αριθμός Reynolds είναι πολύ μικρός ( $Re = 10^{-4}-10^{-1}$  προσέγγιση έρπουσας ροής). Όταν ρέει Νευτωνικό ρευστό από μεγάλο αγωγό σε αγωγό κατά πολύ μικρότερης διαμέτρου σε χαμηλούς Re, οι ροϊκές γραμμές ακολουθούν το σχήμα του τοιχώματος, και παρατηρείται ο σχηματισμός ενός πολύ μικρού στροβίλου στη γωνία μεγάλου αγωγού .



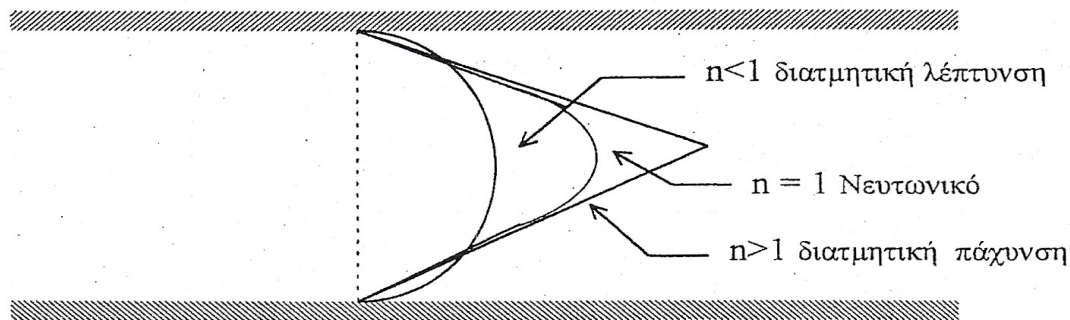
Μεταβολή πίεσης κατά τη διαδρομή σε αγωγό απότομη στένωσης

Στο σχήμα παρατηρείται ότι στο μεγάλο αγωγό δεν έχω μετρήσιμη πτώση πίεσης  $\Delta P$  .ενώ στο μικρό η πτώση πίεσης είναι γραμμική και ισχύει :

$$\Delta P = 2 \tau_w L/R .$$

## 2.4 ΠΡΟΦΙΛ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

Για ρευστά διατμητικής λέπτυνσης, το προφίλ της ταχύτητας είναι πιο εμβολικό από το παραβολικό προφίλ των Νευτωνικών ρευστών. (Σχήμα 2.4.α).



Σχήμα 2.4.α Προφίλ ταχυτήτων σε ρευστά διατμητικής λέπτυνσης αναμεσα σε παραλληλες πλακες

Από τις προηγούμενες σχέσεις προκύπτει ότι η διατμητική τάση είναι γραμμική συνάρτηση της ακτίνας.

$$\tau_{rz} = - \frac{\Delta P}{2 L} r$$

Η μέγιστη τιμή συμβαίνει στο τοίχωμα :

$$\tau_w = - \frac{\Delta P}{2 L} R$$

Ο ρυθμός διάτμησης στο τοίχωμα είναι :

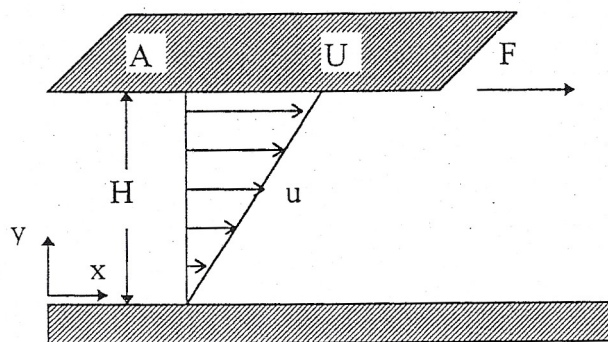
$$\dot{\gamma}_w = \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \frac{4Q}{\pi R^3}$$

## 2.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΥΝΑΜΕΩΝ ΣΕ ΡΟΕΣ

- **ΙΞΩΔΕΣ ΔΙΑΤΜΗΣΗΣ:**

Το ιξώδες διάτμησης είναι μια ρεολογική συνάρτηση που αντιπροσωπεύει τις δυνάμεις του ρευστού που αντιστοιχούν σε αντίσταση στη ροή.

Έστω ρευστό μεταξύ δυο παράλληλων επιπέδων πλακών εμβαδού  $A$  και ανοίγματος  $H$ , όπως στο (Σχήμα 2.5.α) .



Σχήμα 2.5.α Ρευστό μεταξύ δυο παράλληλων επιπέδων πλακών

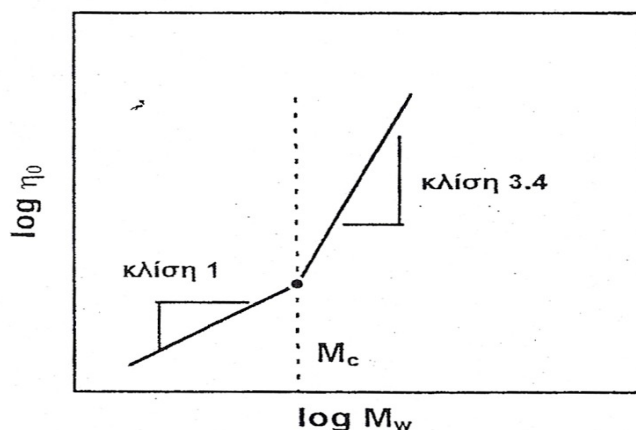
Το πηλίκο  $F/A$  ονομάζεται διατμητική τάση  $\tau$  και το πηλίκο  $U/H$  αντιπροσωπεύει την κλίση (βαθμίδας) ταχύτητας  $du/dy$ , και ονομάζεται ρυθμός διάτμησης  $\gamma$ . Επομένως μπορούμε να γράψουμε :

$$\tau = \eta \cdot \frac{\beta u}{\beta y} = \eta \cdot \frac{\partial u}{\partial y}$$

Όπου  $\eta$  ο συντελεστής του διατμητικού ιξώδους. Στο σύστημα μονάδων SI η μονάδα ιξώδους είναι το **Pa s** = 10 poise .

Για τήγματα πολυμερών το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης ( $du/dy$ ) λόγω μοριακών ευθυγραμμίσεων και αποπεριελίξεων των αλυσίδων, η συμπεριφορά αυτή είναι γνωστή ως **διατμητική λέπτυνση**.

Χαρακτηριστική τιμή του ιξώδους αποτελεί το οριακό ιξώδες για μηδενικό ρυθμό διάτμησης ( $\gamma \rightarrow 0$ ), που συχνά συμβολίζεται με  $\eta_0$ . Το ιξώδες μηδενικής διάτμησης αποτελεί συνάρτηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Αυτή η σχέση φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 2.5.β).



Σχήμα 2.5.β Διάγραμμα ιξώδους μηδενικής διάτμησης συναρτήσει μοριακού βάρους

Σαν κρίσιμο μοριακό βάρος  $M_c$  θεωρείται εκείνο το μοριακό βάρος όπου αρχίζουν να γίνονται αισθητές οι περιελίξεις. Το  $M_c$  ποικίλει από πολυμερές σε πολυμερές και εξαρτάται από το μοριακό βάρος μεταξύ περιελίξεων ( $M_e$ ) και από την ακαμψία των αλυσίδων. Για το χαρακτηρισμό των πολυμερών συχνά χρησιμοποιείται το **ιξώδες διαλύματος**. Όταν ένα πολυμερές διαλύεται σε κάποιο διαλυτή, το ιξώδες του

διαλύματος αυξάνει με τη συγκέντρωση C. Για το περαιτέρω χαρακτηρισμό των πολυμερών γίνεται χρήση των επόμενων ιδιοτήτων που ορίζονται ως εξής :

$$\text{Σχρητικό ιξώδες} : \eta_r = \frac{\eta_{\text{solution}}}{\eta_{\text{solvent}}}$$

$$\text{Ειδικό ιξώδες} : \eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta_{\text{solution}} - \eta_{\text{solvent}}}{\eta_{\text{solvent}}}$$

$$\text{Αναγόμενο ιξώδες} : \eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{sp}}{C}$$

$$\text{Εσωτερικό ιξώδες} : \eta_{\text{inh}} = \frac{\ln \eta_r}{C}$$

$$\text{Εγγενές ιξώδες} : [\eta] = \left[ \frac{\eta_{sp}}{C} \right]_{C \rightarrow 0}$$

- **ΙΞΩΔΕΣ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ:**

Ρεολογική συνάρτηση που επίσης χαρακτηρίζει δυνάμεις σε ροές μη -διάτμησης είναι το **ιξώδες εφελκυσμού**. Το ιξώδες εφελκυσμού σε μονοαξονικό εφελκυσμό είναι :

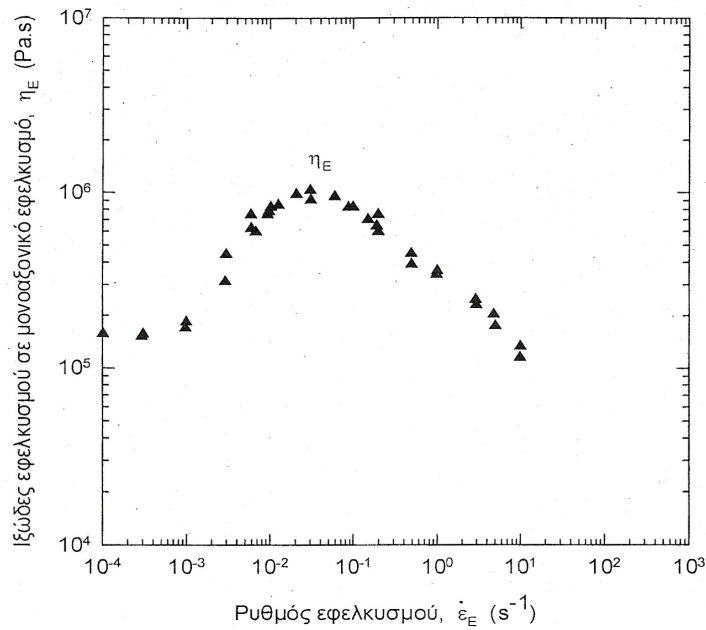
$$\eta_E = \frac{\sigma_{\kappa\kappa}}{\dot{\epsilon}}$$

Στο (Σχήμα 2.5.γ) που ακολουθεί δίνονται πειραματικά δεδομένα για το ιξώδες εφελκυσμού σε μονοαξονικό εφελκυσμό. Υπάρχουν τρία διαφορετικά ιξώδη εφελκυσμού ανάλογα με τον τρόπο που παραμορφώνουμε το υλικό. Έτσι έχουμε και το ιξώδες σε διαξονικό εφελκυσμό ( $\eta_B$ ) και το ιξώδες εφελκυσμού σε επίπεδο εφελκυσμό ( $\eta_P$ ). Ο ορισμός των παρακάτω μεγεθών δίνεται γενικότερα από τις σχέσεις:

$$\eta_B = \frac{N_1}{\dot{\epsilon}_B}$$

$$\eta_P = \frac{N_1}{\dot{\epsilon}_P}$$

Όπου ο παρανομαστής είναι κάθε φορά ο αντίστοιχος ρυθμός παραμόρφωσης .



Σχήμα 2.5.γ Ιξώδες εφελκυσμού σε μονοαξονικό εφελκυσμό

• **ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΩΝ ΚΑΘΕΤΩΝ ΤΑΣΕΩΝ:**

Ρεολογικές συναρτήσεις, που επίσης χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των δυνάμεων κατά τη ροή πολυμερικών τήγματων, είναι οι **διάφορες κάθετων τάσεων**. Για τον ορισμό τους πρέπει να χρησιμοποιούμε τρισδιάστατη απεικόνιση της εντατικής κατάστασης του υλικού, όπου οι τάσεις, που ασκούνται στο πολυμερές δίνονται σε κατερσιανές συντεταγμένες από τη σχέση:

$$\dot{\Psi} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{x\psi} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{\psi x} & \sigma_{\psi\psi} & \sigma_{\psi z} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{z\psi} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

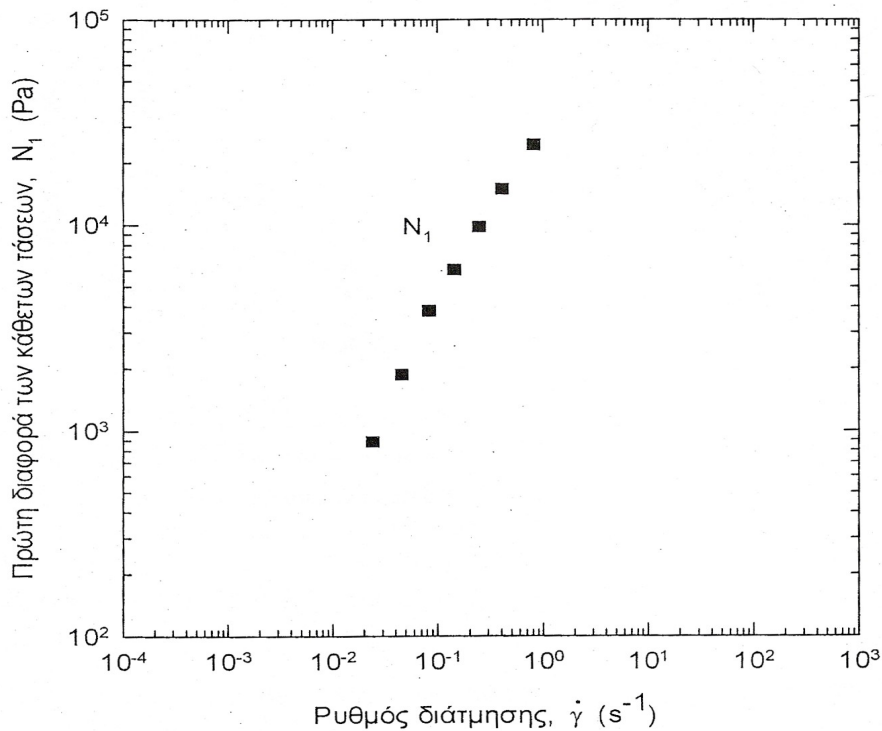
Η διάφορα των κάθετων τάσεων είναι η κύρια αιτία διόγκωσης των πολυμερών κατά την έξοδο τους από μήτρες εκβολής. Όταν ένα πολυμερές διέρχεται μέσα από μια μήτρα εκβολής, οι αλυσίδες των μορίων τους τεντώνονται και αναπτύσσουν τάσεις. Υπάρχουν δυο διαφορές των κάθετων τάσεων που καλούνται πρώτη και δεύτερη. Η πρώτη δίνεται από τη σχέση

$$N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{\psi\psi}$$

και η δεύτερη από της σχέση :

$$N_2 = \sigma_{\psi\psi} - \sigma_{zz}$$

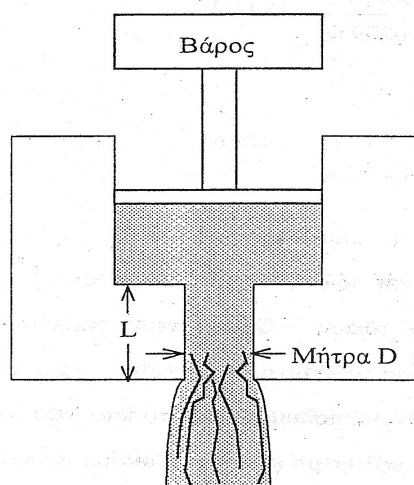
Η πρώτη διάφορα των κάθετων τάσεων μπορεί να προσδιοριστεί με αρκετή ακρίβεια σε χαμηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης, ενώ η δεύτερη είναι δύσκολο να προσδιοριστεί. Πειραματικά σημεία για την πρώτη διάφορα των κάθετων τάσεων δίνεται στο (Σχήμα 2.5.δ.).



Σχήμα 2.5.δ Πρώτη διάφορα των κάθετων τάσεων

- **ΔΕΙΚΤΗΣ ΡΟΗΣ ΤΗΓΜΑΤΟΣ:**

Είναι ο ρυθμός εκροής τήγματος πολυμερούς από σπή μήτρας συγκεκριμένων διαστάσεων. Μια από της μεθόδους καταμέτρησης του είναι σύμφωνα με τα πρότυπα της ASTM με συσκευή καταμέτρησης μια πολύ απλή μορφή τριχοειδούς ιξωδομέτρου **δεικτομετρητής τήγματος (melt indexer)**, που λειτουργεί με προκαθορισμένο βάρος που ωθεί το πολυμερικό τήγμα μέσα από τη μήτρα εκβολής προκαθορισμένων διαστάσεων. (Σχήμα 2.5.ε).



Σχήμα 2.5.ε Μήτρας μέτρησης Δείκτη Ροής Μείγματος



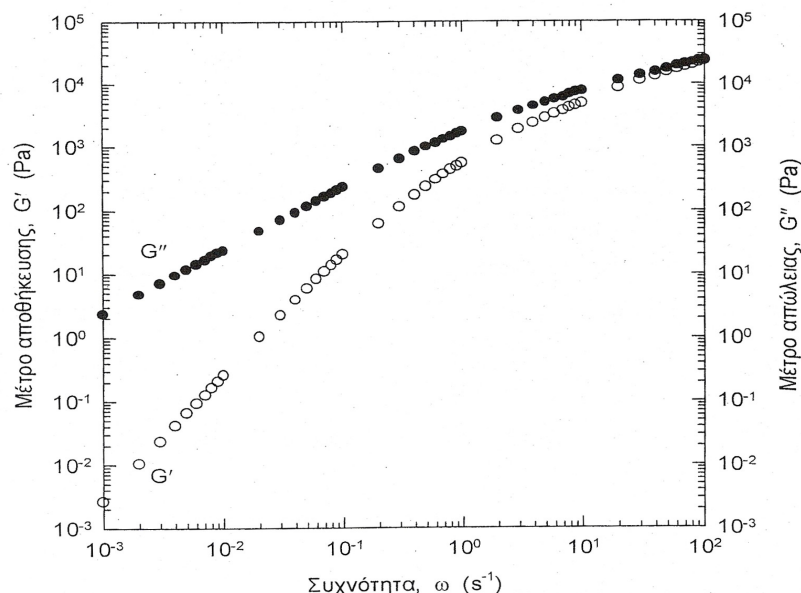
Σύμφωνα με την ASTM ,οι διαστάσεις της μήτρας είναι:  
D=2,095mm,L=8mm.

Δείκτης ροής τήγματος (melt flow index) MFI, συνολικά γραμμάρια πολυμερούς εκβαλλόμενα σε 10 λεπτά. Για τα πολυαιθυλένια (PE),το πρότυπο βάρος είναι 2,16 Kg και η θερμοκρασία 190°C. Η συνήθης κλίμακα για MFI είναι μεταξύ 1 έως 25. Χαμηλοί δείκτες MFI σημαίνουν υψηλό ιξώδες και μοριακό βάρος, ενώ υψηλοί δείκτες MFI αντιπροσωπεύουν χαμηλό ιξώδες και μοριακό βάρος.

Μερικές φορές γίνεται χρήση του επονομαζόμενου δείκτη ροής τήγματος υψηλού φορτίου (High-load Melt Flow Index,HLMFI), όταν χρησιμοποιείται φορτίο 21,6 Kg αντί το πρότυπο φορτίο των 2,16 Kg.

## 2.6 ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ

Όταν τα πολυμερικά υλικά υφίστανται δυναμική ταλαντωτική καταπόνηση, παίρνουμε μετρήσεις που καλούνται δυναμικές. Παρόμοια με το ιξώδες διάτμησης οι δυναμικές συναρτήσεις, οι οποίες σχετίζονται με την αντίσταση του υλικού σε ταλαντωτική κίνηση. Οι δυναμικές συναρτήσεις είναι το **μέτρο αποθήκευσης**  $G'(\omega)$  και το **μέτρο απώλειας**  $G''(\omega)$ . Στο (Σχήμα 2.6.α) δίνονται πειραματικά δεδομένα του μέτρου απώλειας για τυπικό HDPE .Τα δυναμικά μεγέθη μπορούν να δείξουν την ακαμψία του πολυμερούς. Δηλαδή, για ένα τελείως ελαστικό υλικό, το οποίο αποθηκεύει όλη την μηχανική ενέργεια που δέχεται, το μέτρο απώλειας είναι μηδέν. Ενώ, για ένα πλήρως ιξώδες υλικό, το οποίο αμέσως χάνει όλη τη μηχανική ενέργεια που δέχεται, το μέτρο αποθήκευσης είναι μηδέν.



Σχήμα 2.6.α Πειραματικά σημεία για το μέτρο αποθήκευσης και το μέτρο απώλειας (HDPE)

## 2.7 ΡΕΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

Πολλά από τα προβλήματα του σχεδιασμού προϊόντος και της λειτουργίας εγκαταστάσεων, μπορούν να γίνουν ευχερέστερα κατανοητά, όταν υπάρχει σαφής γνώση των ρεολογικού χαρακτήρισμού των τηγμάτων πολυμερών και των διαλυμάτων τους, που χρησιμοποιούνται σε μια φάση της πορείας

παραγωγής ή επεξεργασίας. Επειδή οι κυριότερες μέθοδοι βασίζονται σε τεχνολογία τήγματος, με την σαφή γνώση του ρεολογικού χαρακτήρισμού :

- Είναι δυνατόν να δοθεί ερμηνεία, για αιτίες που προκαλούν τα διάφορα ελαττώματα, που παρουσιάζονται στα τελικά προϊόντα .
- Η συγκεκριμενοποίηση των αιτιών κάνει δυνατή τη διατύπωση λογικών προτάσεων για ρύθμιση των συνθηκών επεξεργασίας, με σκοπό την απαλοιφή ελαττωμάτων.
- Είναι δυνατόν να τεθούν αυστηρότερα κριτήρια στην επιλογή του πολυμερούς που θα χρησιμοποιηθεί, ώστε να ικανοποιεί πληρέστερα τις απαιτήσεις των ιδιοτήτων τελικού προϊόντος.
- Είναι δυνατόν να εξαχθούν ποιοτικές σχέσεις μεταξύ παραμέτρων που επηρεάζουν την πορεία επεξεργασίας και το κόστος.

Υπό συνθήκες μηχανικής φορτίσεως τα διάφορα υλικά συμπεριφέρονται :

1. Σαν ρευστά.
2. Σαν ιδανικά ρευστά.
3. Σαν ελαστομερή.
4. Σαν ιξώδοελαστικά.

Τα τήγματα των πολυμερών κατά διαλύματα κατατάσσονται στα ρευστά. Τα ρευστά είτε ακολουθούν τη ρεολογία του Νευτωνικού πρότυπου (**ιδανικά ή Νευτωνικά ρευστά**), είτε αποκλίνουν από αυτή όποτε ανήκουν στην ομάδα των **μη Νευτωνικών ρευστών** .

### 2.7.1 ΡΕΥΣΤΑ

Νευτωνικά είναι τα ρευστά στα οποία η διατμητική τάση και ο ρυθμός παραμόρφωσης συνδέονται γραμμικά. Υπακούν στο νόμο του Newton ( $\tau_{\chi\psi} = \eta \dot{\gamma}_{\chi\psi}$ ), ενώ σε γενικότερη περίπτωση στο νόμο ιξώδους των Newton-Poisson.

$$\boldsymbol{\tau} = \eta \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \left[ \left( \boldsymbol{\varepsilon} - \frac{2}{3} \right) \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{v} \right] \cdot \boldsymbol{I}$$

Στα μη Νευτωνικά ρευστά η τιμή του ιξώδους δεν είναι σταθερή αλλά μεταβάλλεται συνάρτηση του ρυθμού διατμήσεως και του χρόνου ή της προϊστορίας αυτών. Εδώ ισχύει η σχέση :

$$\tau_{\chi\psi} = \eta_{\phi} \dot{\gamma}_{\chi\psi}$$

όπου το  $\eta_{\phi}$  είναι ο φαινομενικός συντελεστής ιξώδους ή το φαινομενικό ιξώδες. Τα μη Νευτωνικά ρευστά μπορούν να χωρισθούν σε δυο κύριες κατηγορίες :

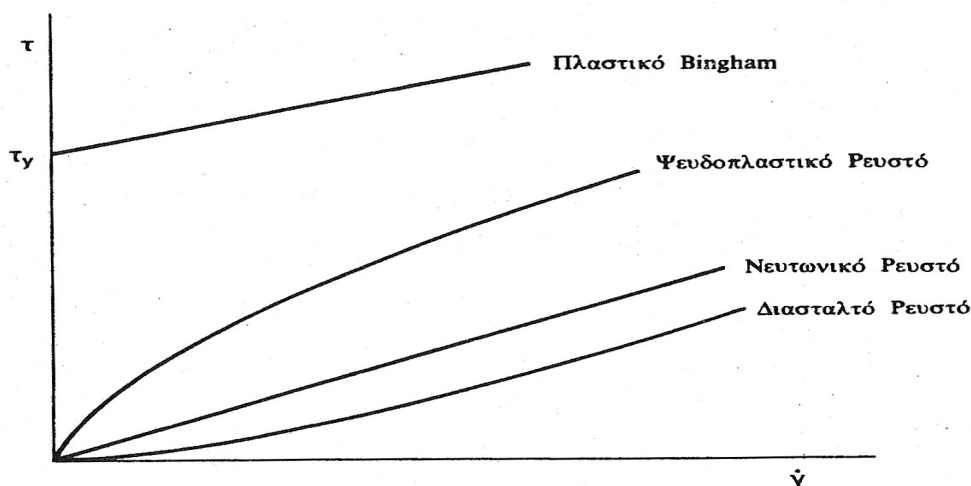
1. Εκείνα στα οποία το  $\eta_{\phi}$  εξαρτάται μόνο από τη στιγμιαία κατάσταση της ασκούμενης διατμητικής τάσης και
2. Εκείνα στα οποία το  $\eta_{\phi}$  εξαρτάται τόσο από το χρόνο όσο και από την τάση .

Η ρεολογική συμπεριφορά των πρώτων ρευστών περιγράφεται με μια συναρτησιακή σχέση της μορφής

$$\tau=f(\dot{\gamma})$$

Η σχέση αυτή είναι γενική και στην κατηγορία αυτή μπορούν να συμπεριληφθούν και τα νευτωνικά. Ανάλογα με την φύση της ανωθί συναρτησιακής σχέσης τα ρευστά σε αυτή τη κατηγορία μπορούν να διαχωριστούν σε ακόλουθες ομάδες :

1. Νευτωνικά ρευστά.
  2. Ψευδοπλαστικά, στα οποία το φαινομενικό ιξώδες ελαττώνεται όταν αυξάνει ο ρυθμός διάτμησης .
  3. Διασταλτικά, στα οποία το φαινομενικό ιξώδες αυξάνει όταν αυξάνει ο ρυθμός διάτμησης.
  4. Πλαστικά Bingham, τα οποία ρέουν, μόνο όταν η εφαρμοσμένη διατμητική τάση υπερβεί με ορισμένη τιμή  $\tau_y$ , γνωστή ως τάση ροής (yield stress).
- Οι παραπάνω όροι επεξηγούνται σχηματικά στο (Σχήμα 2.7.1.α).



Σχήμα 2.7.1.α Ομάδες ρευστών

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η δεύτερη ομάδα δηλαδή τα πολυμερή ψευδοπλαστική συμπεριφορά (ή Διατμητική λέπτυνση) .

Στα οποία ο νόμος του Νεύτωνα για το ιξώδες γράφεται :

$$\mu = \frac{\tau}{(du / dy)} = \frac{\text{διατμητική τάση } (Pa)}{\text{ρυθμός διάτμησης } (1 / s)}$$

$$\mu \Rightarrow [Pa \cdot s]$$

Το ιξώδες αντιπροσωπεύει αντίσταση στη ροή. Για τα Νευτωνικά ρευστά αποτελεί σταθερά (ανεξάρτητη του ρυθμού διάτμησης ). Για τα πολυμερικά διαλύματα και τήγματα το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Αυτή η συμπεριφορά ονομάζεται **διατμητική λέπτυνση** και οφείλεται σε ευθυγράμμιση και αποπεριέλιξη των μακρών πολυμερικών αλυσίδων όταν υπόκεινται σε διάτμηση. Για τα πολυμερή δεν μπορούμε να μιλάμε για σταθερά ιξώδους  $\mu$  αλλά μάλλον για .

$$\text{ιξώδες} = \frac{\text{διατμητική τάση (Pa)}}{\text{ρυθμός διάτμησης (1/s)}}$$

$$\eta = \frac{\tau}{du/dy} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \Rightarrow \text{συνάρτηση του } \dot{\gamma}$$

Ένας απλός τρόπος για την προσαρμογή δεδομένων ιξώδους για πολυμερικά τήγματα είναι ο εκθετικός νόμος των **Ostwald –de waele**.

$$\tau = m \dot{\gamma}^n$$

ή

$$\eta = m \dot{\gamma}^{n-1}$$

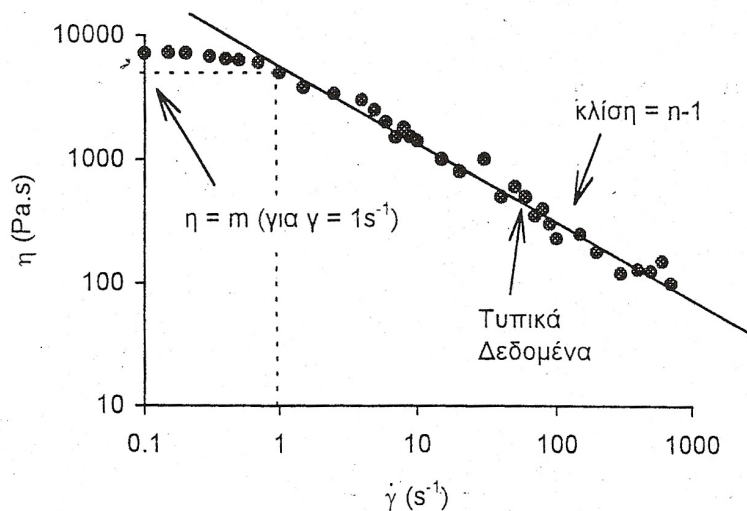
$$m \Rightarrow [\text{Pa} \cdot \text{s}^n] \quad \text{και} \quad n \Rightarrow \text{σταθερά (αδιάστατη)}.$$

Ο συντελεστής  $m$  ονομάζεται **δείκτης συνοχής** και ο εκθέτης  $n$  **δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς** και δείχνει το βαθμό της Νευτωνικής συμπεριφοράς του ρευστού (  $n=1$ σημειώνει νευτωνικό ρευστό, ενώ για τα πολυμερή με συμπεριφορά διατμητικής λέπτυνσης,  $n < 1$ ).

Ο εκθετικός νόμος λέει :

$$\log \eta = \log m + (n-1) \log \dot{\gamma}$$

- Ο δείκτης συνοχής  $m$  ισούται με το ιξώδες όταν  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ .
- Σε διάγραμμα λογαριθμικό  $\eta$   $\dot{\gamma}$  δίνει ευθεία με κλίση  $(n-1)$ .
- Ο εκθετικός νόμος ισχύει και δίνει καλά αποτελέσματα για τις περισσότερες διεργασίες πολυμερών, επειδή τα  $\dot{\gamma}$  είναι συνήθως μεγάλα. (Σχήμα 2.7.1.β)

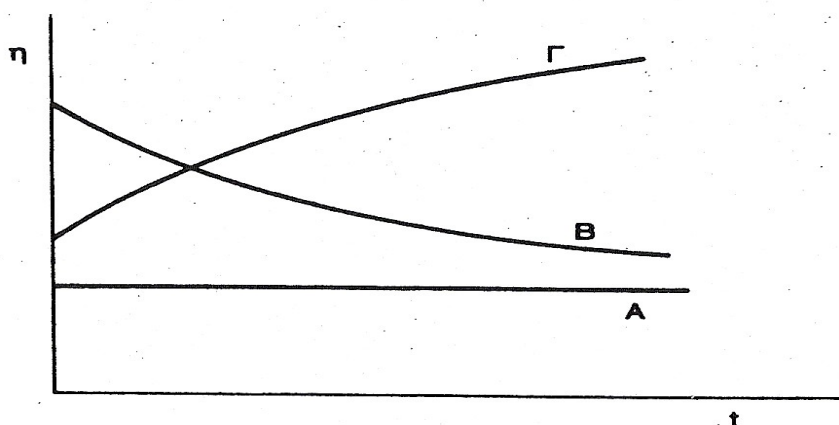


Σχήμα 2.7.1.β Διάγραμμα εκθετικού νομού Ostwald-de-waele

Στη δεύτερη κατηγορία τα ρευστά μπορούν να διαχωριστούν σε ακόλουθες ομάδες :

1. Θιξοτροπικά, είναι τα ρευστά που παρουσιάζουν μια μείωση του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου καταπόνησεως, με την προϋπόθεση σταθερού ρυθμού διατμήσεως.
2. Ρεοπηκτικά είναι τα ρευστά που παρουσιάζουν μια αύξηση του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου καταπόνησεως, με την προϋπόθεση σταθερού ρυθμού διατμήσεως.

Στο (Σχήμα 2.7.1.γ) φαίνονται οι καμπύλες μεταβολής του ιξώδους συναρτήσει χρόνου καταπόνησεως για σταθερό ρυθμό διάτμησης. Α= Νευτωνικό ρευστό, Β=Θιξοτροπικό ρευστό, Γ=Ρεοπηκτικό ρευστό.



Σχήμα 2.7.1.γ Καμπύλες μεταβολής του ιξώδους συναρτήσει χρόνου καταπόνησεως για σταθερό ρυθμό διάτμησης

## 2.8 ΤΗΓΜΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Η Ρεολογική συμπεριφορά των τηγμάτων των πολυμερών είναι περίπου όμοια με εκείνη των πυκνών διαλυμάτων. Ένα πυκνό διάλυμα, από πλευράς ρεολογικής συμπεριφοράς, είναι όμοιο με ένα τήγμα πλαστικοποιημένου πολυμερούς. Ο βαθμός ομοιότητας εξαρτάται βασικά από τη συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα. Κοινό χαρακτηριστικό των τηγμάτων είναι το πολύ υψηλό ιξώδες, λαμβάνοντας τιμές της τάξεως των  $10^6$  poise. Παρατηρείται μεγάλη ομοιότητα στη μεταβολή των ρεολογικών ιδιοτήτων, συναρτήσει του ρυθμού διατμήσεως, όπως και στα διαλύματα.

Στη περιοχή των χαμηλών ρυθμών διατμήσεως η συμπεριφορά των τηγμάτων είναι περίπου νευτωνική. Το ιξώδες σε μηδενικό ρυθμό διατμήσεως ( $\eta_0$ ) είναι :

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma})$$

Στο Πίνακα 2.8.α που ακολουθεί δίνονται τυπικές τιμές  $\eta_0$  για ορισμένα τήγματα πολυμερών.

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	$M_w$	$\eta_0$ (Ns/m <sup>2</sup> )
HDPE	190	$10^5$	$2 \cdot 10^4$
LDPE	170	$10^5$	$3 \cdot 10^2$
PE	220	$3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^3$

Πίνακα 2.8.α

Η χαρακτηριστικότερη ιδιότητα των τηγμάτων των πολυμερών είναι η εμφάνιση ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς. Αποτέλεσμα της συμπεριφοράς αυτής είναι η διόγκωση του υλικού κατά την έξοδο του από τη μήτρα εκβολής, καθώς και η εμφάνιση ή όχι προσανατολισμού κατά τη μόρφωση με εκβολή ή έκχυση.

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη ρεολογική συμπεριφορά των τηγμάτων είναι :

1. Το μοριακό βάρος.
2. Η θερμοκρασία.
3. Η πίεση.

## 2.8.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ

Η γενικότερη επίδραση που συνίσταται στην αύξηση του ιξώδους συναρτήσει της αύξησης του μοριακού βάρους ισχύει και για τα τήγματα των πολυμερών.

Στα όρια μιας νευτωνικής ρεολογικής συμπεριφοράς, το ιξώδες τήγατος για μηδενικό ρυθμό διατμήσεως συσχετίζεται με το μοριακό βάρος με την εξής εμπειρική σχέση :

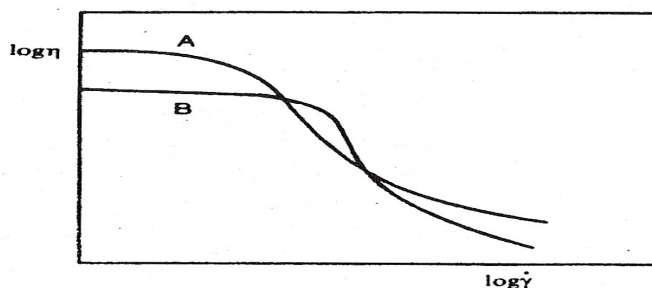
$$\log \eta_0 = 3,4 \log \overline{M}_w + K$$

Όπου:

$K$  = Μια εμπειρική σταθερά που εξαρτάται από τη φύση του πολυμερούς και τη θερμοκρασία. Η παραπάνω σχέση ισχύει με την προϋπόθεση ότι το μέγεθος του μορίου είναι μεγαλύτερο μιας κρίσιμης τιμής  $M_{cr}$ .

Για τιμές μεγέθους μορίου μικρότερες  $M_{cr}$  το ιξώδες αυξάνει ανάλογα με το μοριακό βάρος ή ανάλογα με κάποια δύναμη μοριακού βάρους, με έκθετη όμως κοντά στη μονάδα.

Εκτός από το μέγεθος του μορίου οι ρεολογικές ιδιότητες επηρεάζονται και από την κατανομή των μοριακών βαρών. Η επίδραση της κατανομής δίνεται παραστατικά στο (Σχήμα 2.8.1.α). Στο σχήμα παρατηρείται ότι στα προϊόντα με ευρεία κατανομή η μείωση του ιξώδους, κάτω από τη Νευρωνική του τιμή, παρατηρείται σε μικρότερους ρυθμούς διατμήσεως, σε σύγκριση με τη μείωση στα τήγματα πολυμερών με στενή κατανομή μοριακών βαρών.



Σχήμα 2.8.1.α (A= Τήγματα με ευρεία κατανομή ,B=Τήγματα με στενή κατανομή μοριακών βαρών).

## 2.8.2.ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Σαν γενική αρχή αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του ιξώδους τήγματος. Οποσδήποτε η επίδραση της θερμοκρασίας είναι μάλλον πολύπλοκη και δεν έχουν προταθεί μαθηματικές σχέσεις που να καλύπτουν μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών για μεγάλο αριθμό πολυμερών.

Η σχετικά καλύτερη περιγραφή της επιδράσεως της θερμοκρασίας, δίνεται από τη σχέση των Williams, Landell και Ferry:

$$\log \eta_T = \log \eta_{T_0} - \left[ \frac{C_1 (T - T_0)}{C_2 (T - T_0)} \right]$$

Όπου:

$T_0$ =Μια θερμοκρασία αναφοράς

$C_1 = C_2$ = σταθερές .

## 2.8.3.ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

Είναι γεγονός ότι το ιξώδες είναι η συνάρτηση του ελευθέρου όγκου ή της αποστάσεως μεταξύ σωματιδίων ή των μορίων (διαμοριακή απόσταση). Στην επίδραση της πίεσεως που έχει σαν αποτέλεσμα τη συμπίεση του υλικού, δηλαδή τη μείωση του ελευθέρου όγκου, αναμένεται να οδηγήσει σε μια αύξηση του ιξώδους.

Η επίδραση της πίεσης παρουσιάζει ενδιαφέρον σε προβλήματα ροής σε διεργασίες μορφοποιήσεως (π.χ. εκβολή) και παρατηρείται αύξηση του ιξώδους συναρτήσει της πίεσεως. Η επίδραση της μπορεί να καθοριστεί με ένα συντελεστή επιδράσεως στο ιξώδες που δίνεται από τη σχέση :

$$k = \frac{1}{\eta} \left( \frac{\partial \eta}{\partial P} \right)$$

Στο Πίνακα 2.8.3.α δίνονται γνωστές τιμές του  $k$  για διάφορα πολυμερή σε συγκεκριμένη θερμοκρασία .

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	$K(10^{-8}m^2/N)$
Πολυαιθυλένιο	190	1,4
HDPE	170	1,43
LDPE	210	0,68

Πίνακα 2.8.3.α Τιμές για διάφορα πολυμερή.

## 2.9 ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

### ο ΝΕΥΤΩΝΕΙΟ ΜΟΝΤΕΛΟ:

Οι ρεολογικές συναρτήσεις για το Νευτώνειο μοντέλο είναι οι απλούστερες δυνατές και έχουν ως εξής .

Το ιξώδες διάτμησης είναι σταθερό:

$$\eta_s = \mu$$

Τα τρία ιξώδη εφελκυσμού προβλέπονται επίσης σταθερά. Συγκεκριμένα, αποδεικνύεται ότι το ιξώδες εφελκυσμού σε μονοαξονικό εφελκυσμό είναι σταθερό και ίσο με :

$$\eta_E = 3\mu$$

Το ιξώδες εφελκυσμού σε επίπεδο εφελκυσμό είναι επίσης σταθερό και ίσο με :

$$\eta_P = 4\mu$$

και το ιξώδες εφελκυσμού σε διαξονικό εφελκυσμό είναι σταθερό και ίσο με :

$$\eta_B = 6\mu$$

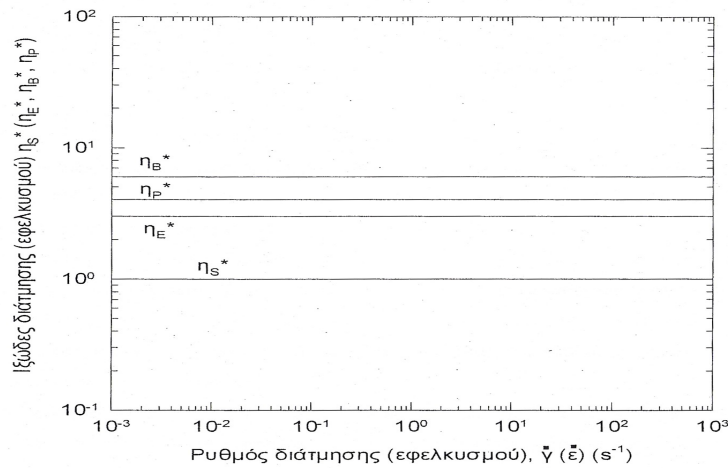
Οι διάφορες κάθετων τάσεων είναι:

$$N_1=N_2=0.$$

Τέλος τα ιξώδη γίνονται διαστατά με τη σχέση :

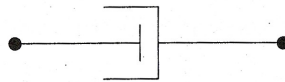
$$\eta^{\%o} = \frac{\eta}{\mu}$$

και παρουσιάζονται στο (Σχήμα 2.9.α) που δείχνει τη συμπεριφορά του Νευτώνειου μοντέλου σε συνάρτηση με τους ρυθμούς παραμόρφωσης σε διάτμηση και τους ρυθμούς παραμόρφωσης σε εφελκυσμό.



Σχήμα 2.9.α Συμπεριφορά Νευτώνειου μοντέλου συνάρτηση του ρυθμούς παραμόρφωσης σε διάτμηση και τους ρυθμούς παραμόρφωσης σε εφελκυσμό

Η φυσική κατάσταση που περιγράφεται από τις παραπάνω σχέσεις, αντιπροσωπεύεται πολύ απλά ,από το μηχανικό ανάλογο της απόσβεσης τάσεων, δηλαδή το αμορτισέρ.



• **ΜΟΝΤΕΛΟ MAXWELL ΑΝΩ ΣΥΝΑΓΩΓΗΣ :**

Το μοντέλο Maxwell άνω συναγωγής έχει και αυτό σταθερό Νευτώνειο ιξώδες διάτμησης ( $\eta_s=\mu$ )

.Η πρώτη διάφορα τάσεων δίνεται από τη σχέση :

$N_1= 2 \mu \lambda \dot{\gamma}^2$  και σε διαστατή μορφή:

$$N_1^* = \frac{N_1 \cdot \lambda}{\mu}$$

Τα τρία ιξώδη εφελκυσμού δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις :

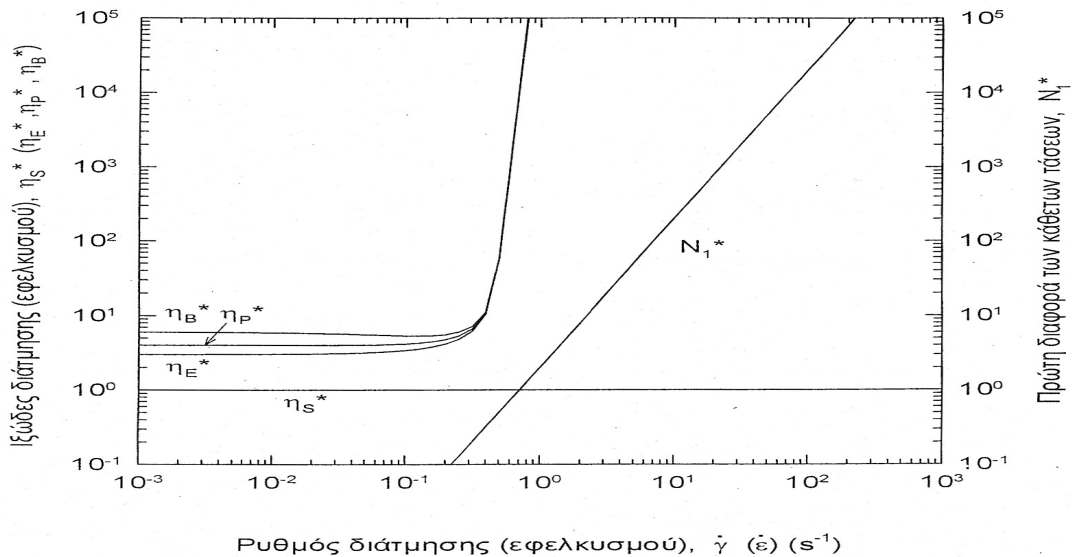


$$\eta_E = \frac{3\mu}{(1 - 2\lambda\dot{\epsilon})(1 + \lambda\dot{\epsilon})}$$

$$\eta_P = \frac{4\mu}{1 - 4\lambda^2\dot{\epsilon}^2}$$

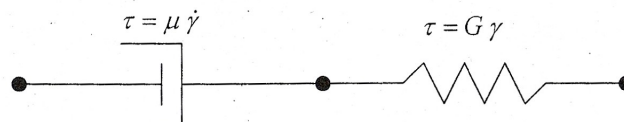
$$\eta_B = \frac{6\mu}{(1 - 2\lambda\dot{\epsilon})(1 + 4\lambda\dot{\epsilon})}$$

Το (Σχήμα 2.9.β) παρουσιάζει τις προβλέψεις του μοντέλου Maxwell άνω συναγωγής σαν συνάρτηση του ρυθμού παραμόρφωσης σε διάτμηση και του ρυθμού παραμόρφωσης σε εφελκυσμό.



Σχήμα 2.9.β μοντέλου Maxwell άνω συναγωγής σαν συνάρτηση του ρυθμού παραμόρφωσης σε διάτμηση και του ρυθμού παραμόρφωσης σε εφελκυσμό

Η φυσική κατάσταση που περιγράφεται από τις παραπάνω σχέσεις ,αντιπροσωπεύεται πολύ απλικά με το μηχανικό ανάλογο που ακολουθεί.



Η σχέση που το περιγράφει είναι διαφορικού τύπου

$$\tau + \lambda \dot{\tau} = \mu \dot{\gamma}$$

όπου  $\lambda = \mu/G$ . Θεωρώντας ότι έχω σταθερή παραμόρφωση η παραπάνω εξίσωση γίνεται

$$\tau + \lambda \dot{\tau} = 0$$

η λύση της είναι :

$$\tau = C' e^{-\frac{t}{\lambda}}$$

Επομένως, το  $\lambda$  αντιπροσωπεύει το χρόνο που απαιτείται για να φθίνει η τάση κατά  $1/e$  και ονομάζεται **χρόνος χαλάρωσης**. Η φυσική σημαία της ποσότητας αυτής φαίνεται μέσω του μηχανικού ανάλογου. Τεντώνοντας το μηχανικό ανάλογο, το ελατήριο θα αντιδράσει αμέσως, όμως η τάση θα χαλαρώσει βαθμιαία καθώς υπάρχει ο ιξωδομειωτήρας που θα συνεχίσει να κινείται. Μετά από ορισμένο χρόνο η τάση θα μηδενιστεί. Εάν το υλικό έχει μεγάλους χρόνους χαλάρωσης, είναι δυνατό κατά τη διάρκεια επεξεργασίας του να στερεοποιηθεί προτού προλάβουν οι τάσεις του να χαλαρώσουν τελείως, με αποτέλεσμα να παραχθεί προϊόν με κάποιο ποσοστό εγκλωβισμένων τάσεων. Αυτές οι τάσεις μπορεί να απελευθερωθούν και να οδηγήσουν σε φαινόμενα συρρίκνωσης (shrinkage) και σκεβρώσεις (warp age) ή σε πρώιμο ράγισμα (cracking) ή εξασθένηση (aging). Επομένως, η χαρακτηριστική συμπεριφορά χαλάρωσης των τάσεων των πολυμερών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το ρεολογικό χαρακτηρισμό τους

μέσω αντιστοίχου ιξωδοελαστικού μοντέλου ολοκληρωτικού τύπου Maxwell. Τέλος το μοντέλο Maxwell άνω συναγωγής θεωρείται απλοϊκό όσον αφορά την ιξωδοελαστική συμπεριφορά και δεν περιγράφει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά των ιξωδοελαστικών τηγμάτων. Γι'αυτό και συνήθως δεν εφαρμόζεται σε προσομοιώσεις πολυμερικών τήγματος. Παρόλα αυτά το μοντέλο αυτό όμως είναι κατάλληλο για αριθμητικούς υπολογισμούς, και χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της ορθότητας και αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων διάφορων αριθμητικών μεθόδων. Νεότερα ρεολογικά μοντέλα είναι το ολοκληρωτικό τύπου K-BKZ, που λόγω της πολυπλοκότητας του, δίνει ρεολογικές συναρτήσεις που χρειάζονται αριθμητικές μεθόδους για την επίλυση τους.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2**

### **Ελληνική Βιβλιογραφία**

- 1) Κ.ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΥ ,ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2000.
- 2) Σ ΤΣΑΓΓΑΡΗ ,ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΡΕΥΣΤΩΝ ,ΑΘΗΝΑ 1996.

### **Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία**

- 3) J.LEAVERSUCH,MODERN PLASTICS INTERNATIONAL,1987.
- 4) C.PATTANAKUL-S.SELKE,J.OF APPL.POLYM.SCIENCE,1991.
- 5) A.ZAHAVISH-E.TAKASC,ADVANCED IN POLYMER TECHNOLOGY,1999.

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ3**

## **ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

## 3.1 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Η περιοχή των μηχανικών ιδιοτήτων των στέρεων εξετάζει όλες τις ιδιότητες που καθορίζουν την απόκριση του υλικού, υπό την επίδραση εξωτερικών μηχανικών επιδράσεων. Τέτοιες επιδράσεις μπορούν να οδηγήσουν σε αντιστρεπτές ή και μη αντιστρεπτές παραμορφώσεις ή ακόμη και σε θραύση του υλικού.

Στη γενική περίπτωση η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων αναφέρεται σε μια σειρά δοκιμασιών του υλικού, που τελικά καταλήγουν σε συσχέτιση τάσεων – παραμορφώσεως, όπως τα διαγράμματα τάσεων ανοιγμένης παραμορφώσεως.

Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων πολυμερών παρουσιάζει σημαντικές δυσχέρειες σε σύγκριση με την αντίστοιχη μελέτη των συνηθών κατασκευαστικών υλικών. Οι βασικές διαφορές οφείλονται στη δομή και στην κινητικότητα τμημάτων αλύσου που μπορεί να μεταβληθούν συναρτήσει των συνθηκών. Ένα άλλο σημείο που δημιουργεί δυσχέρειες είναι η παρουσία κρυσταλλικότητας ή προσανατολισμού. Μόνο τα πλήρως άμορφα και μη κρυσταλλικά, όσο και τα προσανατολισμένα πολυμερή είναι ισότροπα υλικά. Τόσο τα κρυσταλλικά, όσο και τα προσανατολισμένα πολυμερή είναι ανισότροπα υλικά και οι μηχανικές των ιδιότητες δεν μπορούν να περιγράψουν ικανοποιητικά με γενικευμένα πρότυπα που αναφέρονται σε ισότροπα υλικά.

Από πλευράς μηχανικών ιδιοτήτων και σαν συνάρτηση της δομής και της κινητικότητας τμημάτων μορίων τα στέρεα πολυμερή επιδεικνύουν :

1. Ελαστική συμπεριφορά.
2. Συμπεριφορά ελαστομερούς.
3. Ιξώδοελαστική συμπεριφορά .

## 3.2 ΕΛΑΣΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ

Ελαστική συμπεριφορά επιδεικνύουν τα σώματα που σε μια πορεία φορτίσεως – αποφορτίσεως επανέρχονται πλήρως στις αρχικές τους διαστάσεις. Η ιδιότητα αυτή χαρακτηρίζεται σαν ελαστικότητα.

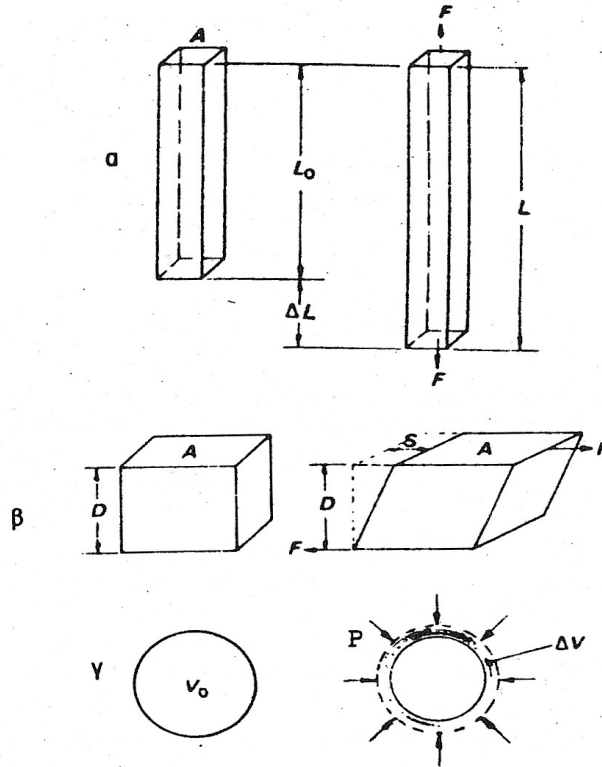
Η ελαστική συμπεριφορά είναι η βάση της αντοχής των υλικών και οι απαιτήσεις για την ισχύ της μπορεί να καθοριστούν με ένα πλέγμα ιδιοτήτων που αναφέρονται τόσο στο σώμα, όσο και στις συνθήκες φορτίσεως.

Οι ιδιότητες αυτές είναι :

1. Τα σώματα πρέπει να είναι συνεχή, χωρίς ασυνέχειες στην ύλη τους. Στην συνήθη περίπτωση οι ποσότητες που περιγράφουν τα πεδία των μετατοπίσεων είναι συνεχείς συναρτήσεις των συντεταγμένων.
2. Τα σώματα πρέπει να είναι ομοιογενή, δηλαδή ίδιες ιδιότητες σε κάθε σημείο.
3. Τα σώματα πρέπει να είναι ισότροπα, δηλαδή ίδια μηχανική συμπεριφορά σε όλες τις κατευθύνσεις.
4. Τα σώματα πρέπει να υπακούν στο νόμο του Hooke.
5. Οι παραμορφώσεις πρέπει να είναι μικρές, ώστε να είναι μικρή η απόκλιση μεταξύ συμβατικών και πραγματικών μεγεθών.

### 3.2.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΕΙΣ

Οι χαρακτηριστικότερες απλές μηχανικές καταπονήσεις είναι ο εφελκυσμός, η διάτμηση και η υδροστατική συμπίεση (Σχήμα 3.2.1.α). Εξίσου σημαντικές αλλά πολυπλοκότερες είναι η κάμψη και η στρέψη.



Σχήμα 3.2.1.α Χαρακτηριστικότερες μηχανικές καταπονήσεις

Σε όλες τις περιπτώσεις ο λόγος μεταξύ της τάσεως που επιβάλλεται και της ανηγμένης παραμόρφωσης καλείται **μέτρο ελαστικότητας**. Για τα σώματα που επιδεικνύουν ιδανική ελαστική συμπεριφορά ο λόγος αυτός είναι ανεξάρτητος του χρόνου καταπόνησεως.

Στην περίπτωση της καταπόνησεως σε εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας ή **μέτρο του Young (E)** δίνεται από τη σχέση :

$$\mathbf{E} = \frac{\frac{\mathbf{F}}{\mathbf{A}}}{\frac{\Delta\mathbf{L}}{\mathbf{L}_0}} = \frac{\boldsymbol{\tau}}{\boldsymbol{\gamma}}$$

Στην περίπτωση της καταπόνησεως σε διάτμηση δίνεται ένα **μέτρο ελαστικότητας σε διάτμηση (G)** :

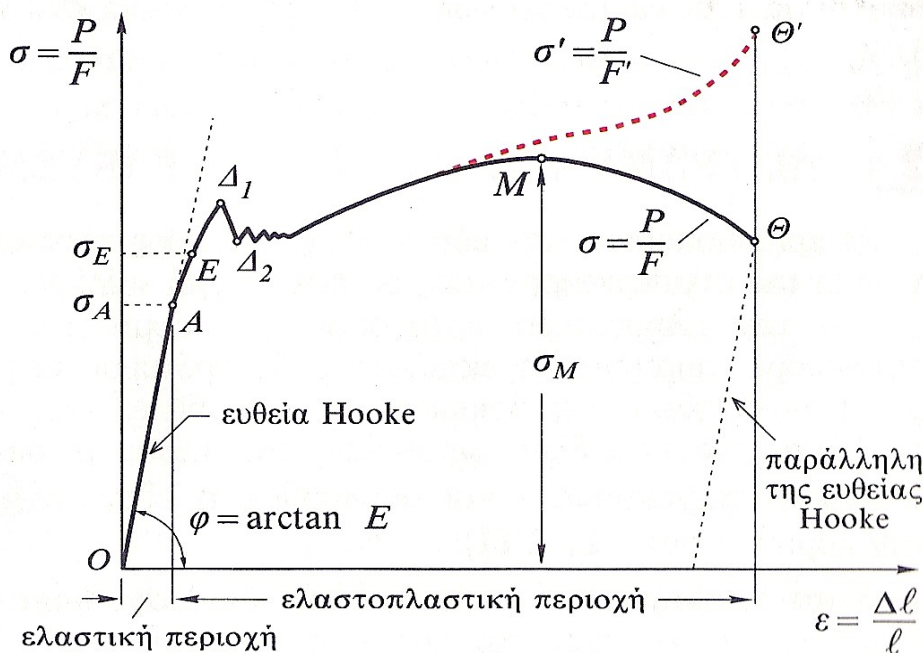
$$\mathbf{G} = \frac{\frac{\mathbf{F}}{\mathbf{A}}}{\frac{\mathbf{S}}{\mathbf{D}}} = \frac{\boldsymbol{\tau}}{\boldsymbol{\gamma}}$$

Ενώ στην περίπτωση της υδροστατικής πίεσης δίνεται ένα **μέτρο ελαστικότητας σε συμπίεση** :

$$\mathbf{B} = \frac{\mathbf{P}}{\frac{\Delta\mathbf{V}}{\mathbf{V}_0}}$$

Τέλος αν θεωρήσουμε το διάγραμμα τάσεων-ανηγμένων παραμορφώσεων ενός τυπικού ελαστικού υλικού (Σχήμα 3.2.1.β), τότε παρατηρούμε μια πρώτη περιοχή αναλογίας. Η περιοχή αυτή εκτείνεται από τη μηδενική τιμή τάσεως μέχρι μιας τιμής τάσεως που χαρακτηρίζεται **όριο αναλογίας ( $\sigma_A$ )**. Στη συνέχεια η συνάρτηση τάσεως-παραμορφώσεως παύει να είναι ευθύγραμμη. Το **όριο ελαστικότητας ( $\sigma_E$ )** αντιστοιχεί σε τάση λίγο μεγαλύτερη από την  $\sigma_A$ .

Στην περίπτωση που η τάση, κατά τη φόρτιση δεν υπερβεί το όριο ελαστικότητας, τότε η αποφόρτιση ακολουθεί την αυτή ακριβώς πορεία αλλά αντίστροφα. Η περιοχή μέχρι του ορίου αναλογίας λέγεται περιοχή γραμμικής ελαστικότητας.



Σχήμα 3.2.1.β Διάγραμμα τάσεων-ανηγμένων παραμορφώσεων

Ο λόγος του Poisson ( $\nu$ ) αποτελεί ένα ακόμα σημαντικό μέγεθος και ορίζεται :

$$\nu = \frac{\text{μεταβολή πλάτους ανά μονάδα πλάτους}}{\text{μεταβολή μήκους ανά μονάδα μήκους}} = \frac{\text{ανηγμένη πλευρική συστολή}}{\text{ανηγμένη αξονική παραμόρφωση}}$$

Στην περίπτωση των ιδανικά ελαστικών και ισότροπων σωμάτων ισχύει η σχέση:

$$E = 2G(1 + \nu) = 3B(1 - 2\nu)$$

Για ασυμπίεστα υλικά ο λόγος του Poisson ( $\nu$ ) έχει τιμή ίση με 0,5 .

### 3.3 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΟΥΣ

Η συμπεριφορά των ελαστομερών χαρακτηρίζεται από τις ακόλουθες μηχανικές ιδιότητες :

1. Πολύ μεγάλες επιμηκύνσεις, υπό συνθήκες μονοαξονικού εφελκυσμού, που συνοδεύονται από μικρές απώλειες ενέργειας.
2. Υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και υψηλό μέτρο ελαστικότητας, υπό συνθήκες πλήρους εκτάσεως .
3. Άμεση και πλήρη επαναφορά στις αρχικές διαστάσεις, μετά από αποφόρτιση .

Η θεωρητική διερεύνηση της ελαστικότητας ελαστομερούς έχει γίνει με βάση :

- Τη θερμοδυναμική όψη, και
- Τη στατιστική όψη.

#### 3.3.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΟΨΗ

Η θερμοδυναμική όψη του προβλήματος ελαστικότητας ελαστομερούς έχει διατυπωθεί ήδη από τον Kelvin με την σχέση :

$$\left( \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{T}} \right)_{P, L} = \left( \frac{C_P}{\mathbf{T}} \right) \left( \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{L}} \right)_{P, \alpha \delta \iota \alpha \beta}$$

Όπου

$\mathbf{T}$ = Η θερμοκρασία

$\mathbf{f}$  = Η δύναμη επαναφοράς σε ισορροπία

$\mathbf{L}$ = Το μήκος του ελαστομερούς

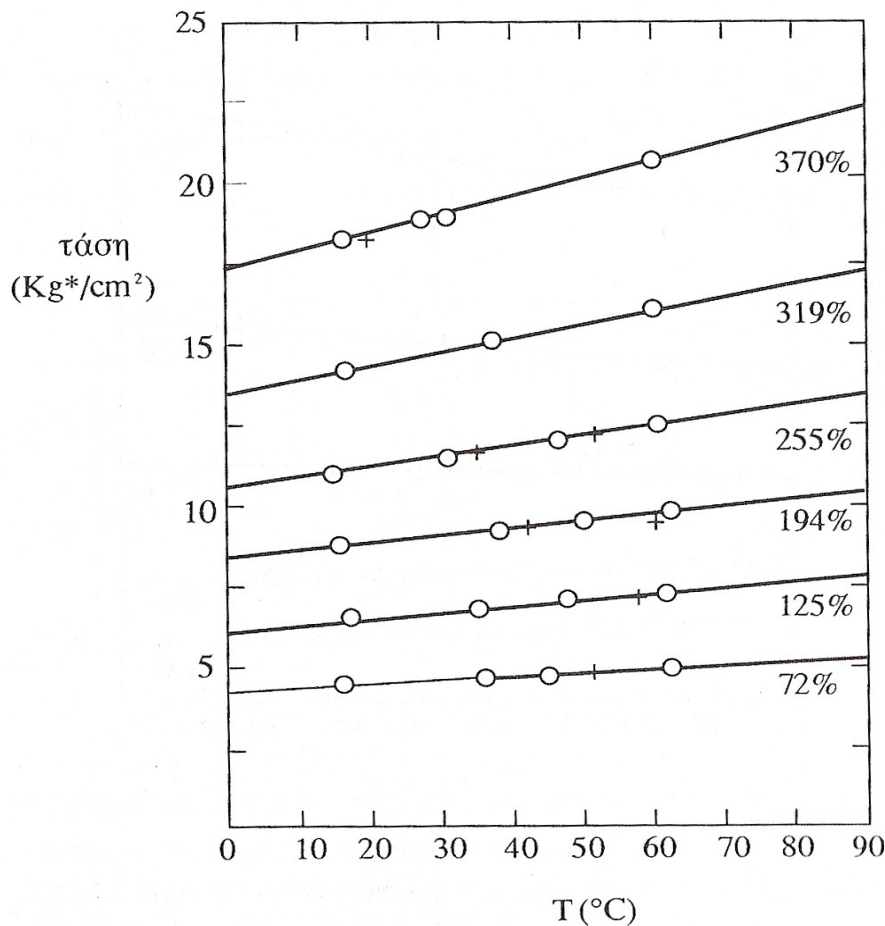
$C_P$ = Η ειδική θερμότητα του ελαστομερούς

Η σχέση αυτή καθιστά σαφές ότι η τάση επαναφοράς αυξάνει συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αργότερα, και με βάση το πρώτο θερμοδυναμικό νόμο οδηγηθήκαμε στη διατύπωση της **θερμοδυναμικής καταστατικής εξίσωσης των ελαστομερών :**

$$\mathbf{f} = \left( \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{L}} \right)_{T, V} + \mathbf{T} * \left( \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{T}} \right)_{P, \gamma}$$

Η εξίσωση αυτή είναι κεφαλαιώδους σημασίας για την κατανόηση της ελαστοελαστικότητας. Αν τα πειραματικά δεδομένα  $\mathbf{f}$  ως προς  $\mathbf{T}$ , υπό σταθερή πίεση  $P$  και παραμόρφωση, δίνουν ευθεία γραμμή, τότε από την κλίση της και την τεταμένη για  $T=0$  K, μπορούμε να προσδιορίσουμε τις τιμές των μερικών παραγωγών. Προσεκτικά πειραματικά δεδομένα έχουν επιβεβαιώσει το συσχετισμό της δύναμης επαναφοράς ( $\mathbf{f}$ ) και της θερμοκρασίας ( $\mathbf{T}$ ) σε διάφορες τιμές επιμηκύνσεως ( $\alpha$ ). Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα δίνονται στο (Σχήμα 3.3.1.α) .





Σχήμα 3.3.1.α Συσχετισμό της δυνάμεως επαναφοράς (f) και της θερμοκρασίας (T) σε διάφορες τιμές επιμηκύνσεως.

Από θερμοδυναμική όψη ένα ιδανικό ελαστομερές, χαρακτηρίζεται από τη συμπεριφορά που περιγράφεται με τη σχέση :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T, v} = 0$$

Από τη σχέση αυτή γίνεται σαφές ότι σαν ιδανικό ελαστομερές χαρακτηρίζεται εκείνο που κατά την παραμόρφωση παρουσιάζει μηδενική μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας.

### 3.3.2 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΟΨΗ

Οι εντροπικές μεταβολές, κατά την παραμόρφωση ενός ελαστομερούς, οφείλονται σε μεταβολές στο σχηματισμό του μορίου. Με την προϋπόθεση αυτή γίνεται δεκτό ότι η εντροπία αποτελεί ένα μέτρο της πιθανότητας για ύπαρξη διάφορων μοριακών διευθετήσεων στη μάζα πολυμερούς.

Κατά τον Boltzmann, η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος, κατά τη μετάβαση από μια κατάσταση αναφοράς 1 σε μια κατάσταση 2, δίνεται από τη σχέση :

$$\Delta S = kL \ln \left( \frac{\Omega_1}{\Omega_2} \right)$$

Όπου :

$\Omega_1 = \Omega_2 =$  Οι πιθανότητες για ύπαρξη των καταστάσεων 1,2

$\kappa =$  σταθερά Boltzmann.

Η εφαρμογή της ανωθι σχέσης απαιτεί την πιθανότητα για να ευρεθεί ένα τμήμα της αλύσου σε μια λιγότερο πιθανή κατάσταση. Η πιθανότητα  $\Omega_{(\alpha, \psi, \xi)}$  να ευρίσκεται το άλλο άκρο σε μια θέση P με συντεταγμένες  $\chi, \psi, \xi$  (Σχήμα 3.3.2.α) δίνεται και από τη σχέση :

$$\Omega(\alpha, \psi, \xi) = \left( \frac{\beta^2}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[ -\beta^2 (\chi^2 + \psi^2 + \xi^2) \right]$$

### 3.4 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗ

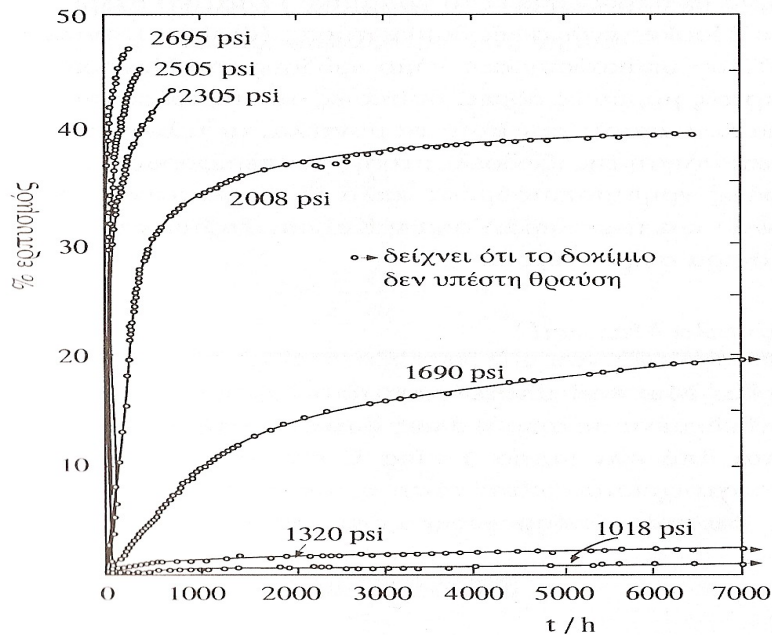
Τα πολυμερή είναι ιξωδοελαστικά υλικά, καθώς γενικά, η απόκριση τους σε μια ασκούμενη μηχανική δύναμη, επιφέρει ταυτόχρονα, ελαστική και ιξώδης παραμόρφωση. Τα πολυμερή έχουν δηλαδή χαρακτηριστικά, σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό, τόσο ελαστικών στερεων όσο και ιξωδών υγρών. Τα πρώτα έχουν σαφώς καθορισμένο σχήμα και παραμορφώνονται υπό την επίδραση εξωτερικών μηχανικών δυνάμεων, ακαριαία και αντιστρεπτά. Τα δεύτερα δεν έχουν σαφώς καθορισμένο σχήμα και παραμορφώνονται αναντιστρεπτά. Ανάλογα με την θερμοκρασία και τη χρονική κλίμακα, τα πολυμερή μπορούν να επιδείξουν όλη την ενδιάμεση περιοχή ιδιοτήτων από το ελαστικό στέρεο έως το ιξώδες υγρό. Από πλευρά δομής, ιξωδοελαστική συμπεριφορά παρουσιάζουν τα γραμμικά και διακλαδιζόμενα μόρια σε θερμοκρασίες ανώτερες από το  $T_g$ .

Υλικά με ιξωδοελαστική συμπεριφορά χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα σαν κατασκευαστικά σημεία. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητος ο έλεγχος του ιξωδοελαστικού τους χαρακτήρα, προκειμένου να ληφθούν πληροφορίες απαραίτητες για το σχεδιασμό τελικών προϊόντων. Οι δόκιμες που υποβάλλονται συνήθως είναι :

- Ο **ερπυσμός** (creep), όπου μελετάται η μεταβολή της παραμόρφωσης με τον χρόνο,  $e(t)$  υπό την επίδραση σταθερού φορτίου.
- Η **χαλάρωση τάσης** (stress relaxation), όπου μελετάται η μεταβολή της τάσης με το χρόνο  $\sigma(t)$ , για σταθερή παραμόρφωση.
- Η **δυναμική μηχανικής συμπεριφοράς**, όπου μελετάται η παραμόρφωση του υλικού υπό την επίδραση ημιτονοειδών μεταβαλλόμενης με το χρόνο τάσης  $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$  ή το αντίστροφο.

#### 3.4.1 ΕΡΠΥΣΜΟΣ

Κατά τον ερπυσμό επιβάλλεται, όπως αναφέρθηκε, στο δοκίμιο μια τάση με βηματική μεταβολή του φορτίου και μελετάται η μεταβολή της παραμόρφωσης με το χρόνο. Τυπικές καμπύλες ερπυσμού φαίνονται στο (Σχήμα 3.4.1.α). Οι σημειούμενες τάσεις στην εικόνα είναι οι συμβατικές τάσεις (φορτίο δια της αρχικής διατομής). Τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται ως γραφικές παραστάσεις του λόγου  $e(t)$  ως προς  $t$ . Ο λόγος  $J(t) = e(t)/\sigma$  είναι γνωστός ως **ενδοτικότητα** (compliance) του υλικού. Η ενδοτικότητα είναι δηλαδή το αντίστροφο του μέτρου ελαστικότητας του υλικού. Αν η ενδοτικότητα ήτανε ανεξάρτητη της επιβαλλόμενης τάσης, τότε θα έπρεπε να πάρουμε μια μοναδική καμπύλη της  $J(t)$  ως προς  $t$  για οποιοδήποτε αρχικό φορτίο.



Σχήμα 3.4.1.α Τυπικές καμπύλες ερπυσμού

Οι ιδιότητες ερπυσμού εξαρτώνται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Κρίσιμη θερμοκρασία, για την εμφάνιση του φαινομένου του ερπυσμού αποτελεί το σημείο υαλώδους μεταπτώσεως. Ακόμη και για πολύ μεγαλύτερους χρόνους φορτίσεως δεν παρατηρείται αισθητός ερπυσμός σε θερμοκρασίες κατώτερες  $T_g$ .

### 3.4.2 ΧΑΛΑΡΩΣΗ ΤΑΣΕΩΝ

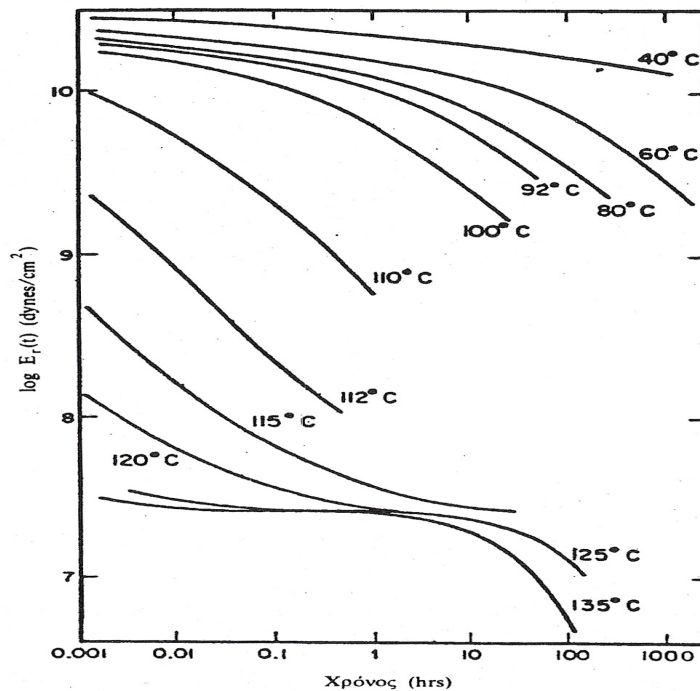
Σε μετρήσεις χαλαρώσεως τάσεων το δοκίμιο φορτίζεται απότομα με μια τάση, που δημιουργείται για ορισμένη παραμόρφωση, και στη συνέχεια παρακολουθείται, συναρτήσει του χρόνου, η τιμή της τάσεως που απαιτείται για να διατηρηθεί σταθερή ή παραμόρφωση αυτή.

Η μέγιστη τιμή τάσεως είναι εκείνη που παρατηρείται για να επιτευχθεί αρχικά η παραμόρφωση. Στη συνέχεια η τάση μειώνεται συνεχώς και μέχρι του μηδενισμού για γραμμικά πολυμερή ή μέχρι μιας σταθερής ελάχιστης τιμής για πολυμερή με δομή πλέγματος.

Η συμπεριφορά των πολυμερών υπό συνθήκες χαλαρώσεως τάσεων επηρεάζεται σημαντικά απ' αυτή τη θερμοκρασία. Επίσης είναι εφικτός ο υπολογισμός ενός μέτρου χαλαρώσεως σε εφελκυσμό ή διάτμηση που ορίζεται ως εξής :

$$E_x(t, T) = \frac{\tau(t, T)}{\gamma}$$

Στο (Σχήμα 3.4.2.α) δίνεται γραφικά η μεταβολή του μέτρου χαλαρώσεως σε εφελκυσμό συναρτήσει χρόνου και θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.4.2.α Μεταβολή του μέτρου χαλαρώσεως σε εφελκυσμό συναρτήσει χρόνου και θερμοκρασίας .

### 4.4.3 ΔΥΝΑΜΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ

Η δυναμομηχανική φόρτιση χρησιμοποιείται για να ληφθούν πληροφορίες, με τις οποίες γίνεται δυνατός ο διαχωρισμός της ελαστικής από την ιξώδη απόκριση των υλικών. Σε μετρήσεις δυναμομηχανικής φορτίσεως τόσο η δύναμη που ασκείται,όσο και η παραμόρφωση, μεταβάλλονται περιοδικά συναρτήσει του χρόνου.

Εάν θεωρηθεί ότι το υλικό υποβάλλεται σε μια ημιτονοειδούς μορφής δόνηση,τότε και η εμφανιζόμενη ανοιγμένη παραμόρφωση είναι ημιτονοειδούς μορφής της αυτής συχνότητας,με διάφορα φάσης δ. Δηλαδή έχω:

$$\tau = \tau_0 \eta \mu(\omega t)$$

$$\gamma = \gamma_0 \eta \mu(\omega t - \delta)$$

Μια άλλη έκφραση είναι :

$$\tau^* = \tau_0 \exp(i\omega t)$$

$$\gamma^* = \gamma_0 \exp [i(\omega t - \delta)]$$

Τότε :  $E^* = E' + E''$

Όπου :

$E^*$  = Το καλούμενο **σύνθετο μέτρο** (complex modulus).

$E'$  =  $(\tau_0/\gamma_0)\cos\delta$  είναι το **πραγματικό τμήμα ή μέτρο μνήμης** (storage modulus).

$E''$  =  $(\tau_0/\gamma_0)\sin\delta$  είναι το **φανταστικό τμήμα ή μέτρο απωλειών** (loss modulus).

Τα φανταστικά τμήματα των σύνθετων μέτρων συνιστούν όρους απόσβεσης που προσδιορίζουν την απώλεια ενέργειας ,σαν θερμότητα ,κατά την παραμόρφωση υλικού.Τα πραγματικά τμήματα των

σύνθετων μέτρων προσδιορίζουν το πόσο της ανακτήσιμης ενέργειας που είναι αποθηκευμένη σαν ελαστική ενέργεια.

Τα σύνθετα μέτρα συνδέονται με τα σύνθετα ιξώδη λ βάσει των ακόλουθων εξισώσεων :

$$E'' = \omega \lambda' \text{ και } E' = \omega \lambda''$$

### 3.5 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τα πραγματικά πολυμερή δεν ακολουθούν ενιαία ιξωδοελαστική συμπεριφορά. Όταν ένα δοκίμιο καταπονείται, υπό την επίδραση μιας εξωτερικής δύναμης, τότε η απόκριση εξαρτάται από τη δομή, το χρόνο, αλλά κυρίως από τη θερμοκρασία.

Η παρακολούθηση της επιδράσεως της θερμοκρασίας στην ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών οδηγεί στη διάκριση περιοχών, στις οποίες διαφοροποιούνται σημαντικά οι μηχανικές ιδιότητες.

1. **Υαλώδης περιοχή.** Είναι μια περιοχή με υψηλές τιμές μέτρου και συνίσταται σε θερμοκρασίες κατώτερες  $T_g$ .
2. **Περιοχή μεταπτώσεως.** Είναι μια περιοχή, στην οποία παρατηρείται απότομη μεταβολή του μέτρου συναρτήσει της θερμοκρασίας.
3. **Περιοχή ελαστικού επιπέδου.** Είναι μια περιοχή, στην οποία παρατηρείται, συναρτήσει της θερμοκρασίας, μικρή μόνο μεταβολή του μέτρου που παραμένει αισθητά σταθερό. Η θερμοκρασιακή περιοχή διαφοροποιείται ανάλογα με το μοριακό βάρος και διευρύνεται όσο αυτό αυξάνει.
4. **Περιοχή ελαστικής ροής.** Είναι μια περιοχή, στην οποία το μέτρο μεταβάλλεται συναρτήσει της θερμοκρασίας.
5. **Περιοχή ροής ρευστού.** Στην περιοχή αυτή παρατηρείται ελάχιστη ελαστική απόκριση και το μέτρο οδηγείται σε ραγδαία πτώση της τιμής.

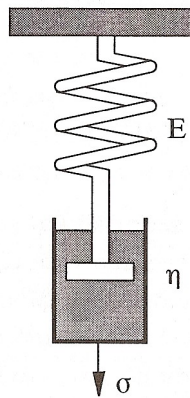
### 3.6 ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

Η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πλαστικών μπορεί να προσομοιωθεί χρησιμοποιώντας απλά φυσικά μοντέλα. Τα φυσικά μοντέλα είναι ποικίλοι συνδυασμοί δυο βασικών στοιχείων, του ελατήριου και του ιξωδομειωτηρά. Το ελατήριο αντιπροσωπεύει το γραμμικό ελαστικό στέρεο που υπακούει στο νόμο του Hooke, ενώ ο ιξωδομειωτηράς (dashpot) αντιπροσωπεύει τα ιξώδη ρευστά που υπακούν στο νόμο του Newton. Αν και δεν υπάρχουν διακριτές μοριακές δομές, οι οποίες συμπεριφέρονται όπως τα ξεχωριστά στοιχεία που απαρτίζουν αυτά τα μοντέλα, τα τελευταία βοηθούν στην κατανόηση της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς πλαστικών.

Δυο ευρέως χρησιμοποιούμενα απλά ιξωδοελαστικά μοντέλα είναι το ρευστό Maxwell και το στέρεο Voigt ή Kelvin.

### 3.6.1 ΜΟΝΤΕΛΟ MAXWELL

Το μοντέλο Maxwell αποτελείται από ένα ελατήριο και ένα ιξωδομειωτηρά συνδεδεμένα σε σειρά, όπως φαίνεται στην (Σχήμα 3.6.1.α). Το ελατήριο χαρακτηρίζεται από ένα μέτρο Young  $E$  ενώ ο ιξωδομειωτηράς από ένα ιξώδες  $\eta$ . Στο στοιχείο ασκείται τάση  $\sigma$ , όποτε στην ισορροπία, τόσο στο ελατήριο όσο και στο ιξωδομειωτηρά ασκείται η ίδια τάση.



Σχήμα 3.6.1.α Ιξωδομειωτηράς

Η ολική παραμόρφωση ισούται με το άθροισμα των παραμορφώσεων του ελατηρίου και ιξωδομειωτηρά, δηλαδή:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_1 + \dot{\epsilon}_2$$

Η εξίσωση κίνησης του μοντέλου είναι :

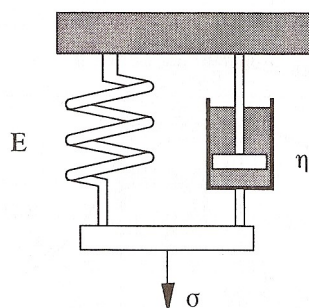
$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta} \sigma$$

Μετά από επίλυση έχω:

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma}{\eta} t$$

### 3.6.2 ΜΟΝΤΕΛΟ KELVIN Ή VOIGT

Στο μοντέλο αυτό το ελατήριο και ο ιξωδομειωτηράς είναι συνδεδεμένα εν παραλλήλω, όπως φαίνεται στην (Σχήμα 3.6.2.α ).



Σχήμα 3.6.2.α Ελατήριο και ο ιξωδομειωτηράς είναι συνδεδεμένα παραλλήλα

Η ασκούμενη τάση  $\sigma$  κατανέμεται στο ελατήριο ( $\sigma_1$ ) και στον ιξωδομειωτηρά ( $\sigma_2$ ) έτσι ώστε :

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

Η εξίσωση κίνησης του μοντέλου είναι:

$$\sigma = Ee + \eta \dot{e}$$

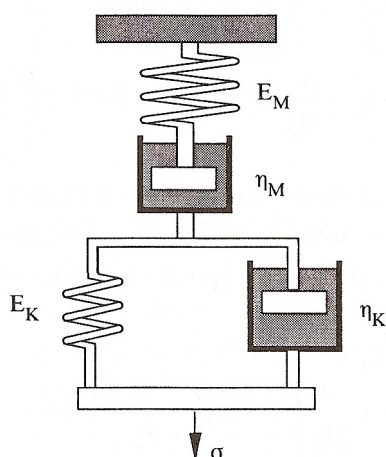
Μετά από επίλυση έχω :

$$e(t) = \frac{\sigma}{E} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E}{\eta} t\right) \right]$$

Ο λόγος  $\eta/E$  έχει διαστάσεις χρόνου. Έτσι, ο χαρακτηριστικός χρόνος  $\tau_R = \eta/E$  καλείται **χρόνος καθυστέρησης** (retardation time) του στοιχείου Kelvin.

### 3.6.3 ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΥ MAXWELL-VOIGT

Ένα άλλο μοντέλο είναι ο συνδυασμός σε σειρά των Maxwell και Voigt όπως φαίνεται στην (Σχήμα 3.6.3.α) .



Σχήμα 3.6.3.α Μοντέλο συνδυασμού MAXWELL-VOIGT

Στην περίπτωση αυτή η συνολική παραμόρφωση ισούται με το άθροισμα των παραμορφώσεων των δυο μοντέλων. Δηλαδή:

$$e = e_M + e_K = e_1 + e_2 + e_K$$

Έχοντας στο τέλος την παραμόρφωση του σύνθετου μοντέλου :

$$e(t) = \frac{\sigma}{E_M} + \frac{\sigma}{\eta_M} t + \frac{\sigma}{E_K} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E_K}{\eta_K} t\right) \right]$$

### 3.7 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΝΤΟΧΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Στις περισσότερες περιπτώσεις ο σχεδιασμός προϊόντων, ή κατασκευών γενικά, περιορίζεται είτε από την απαίτηση για πολύ μικρές παραμορφώσεις για (λειτουργικούς λόγους) είτε μόνο από το μέγεθος ορισμένων μέγιστων τάσεων, υπέρβαση των οποίων αναμένεται να έχει σαν αποτέλεσμα τη λύση της συνέχειας του.

Σκοπός του μηχανικού είναι ο καθορισμός των επιτρεπτών τάσεων, και αντίστοιχα των παραδεκτών παραμορφώσεων. Αυτό μπορεί να γίνει όταν υπάρχει πλήρη γνώση των ορίων αντοχής του υλικού.

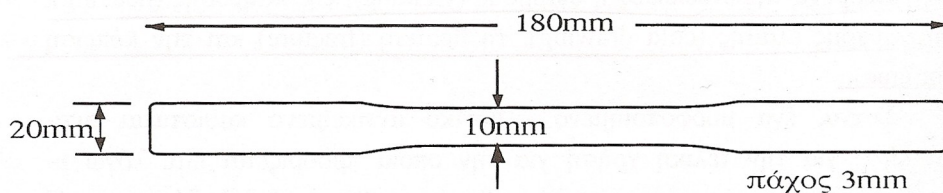
Οι συνηθέστερες δόκιμες αντοχής πολυμερών είναι :

1. Εφελκυσμός.
2. Κάμψη.
3. Κρούση.
4. Κόπωση.

#### 3.7.1 ΔΟΚΙΜΗ ΣΕ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟ

Η δόκιμη σε εφελκυσμό (tensile test) μας δίνει τα διαγράμματα  $\sigma$ - $e$ . Μια τέτοια δόκιμη προσδιορίζει την ικανότητα του υλικού να αντέχει σε δυνάμεις που τείνουν να το εκτείνουν και το βαθμό στον οποίο το υλικό έχει εκταθεί ή παραμορφωθεί πριν την θραύση του.

Τα διαγράμματα αυτά επηρεάζονται από πλήθος παραγόντων, γι'αυτό πρέπει να προσδιορίζονται με σαφήνεια οι συνθήκες της δόκιμης. Στην (Εικόνα 3.7.1.α) παρουσιάζεται ένα πρότυπο δοκίμιο για εφελκυσμό κατά ASTM D638, M-I.



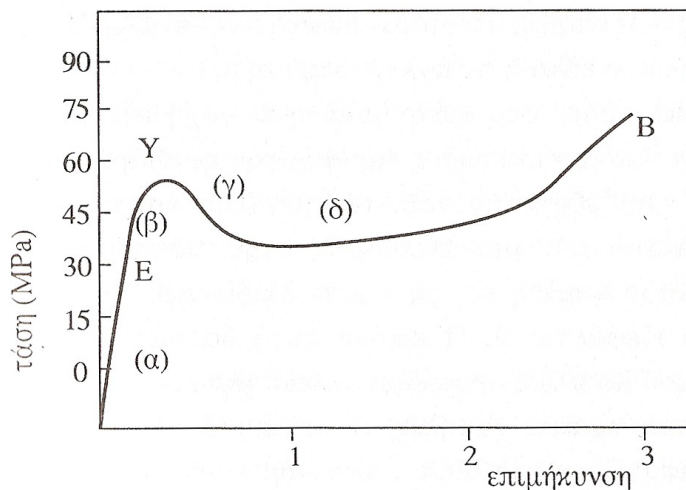
Εικόνα 3.7.1.α Πρότυπο δοκίμιο για εφελκυσμό κατά ASTM D638, M-I.

Στη διάταξη του εφελκυσμού, τα άκρα των δοκιμίων συγκρατούνται από δυο σφικτήρες, οι οποίοι απομακρύνονται μεταξύ τους με ελεγχόμενη ταχύτητα, επιβάλλοντας έτσι ελεγχόμενο ρυθμό



παραμόρφωσης δοκιμίου. Πάνω στο δοκίμιο είναι προσαρμοσμένο το επιμηκνσιομετρό για την ακριβή μέτρηση της παραμόρφωσης .

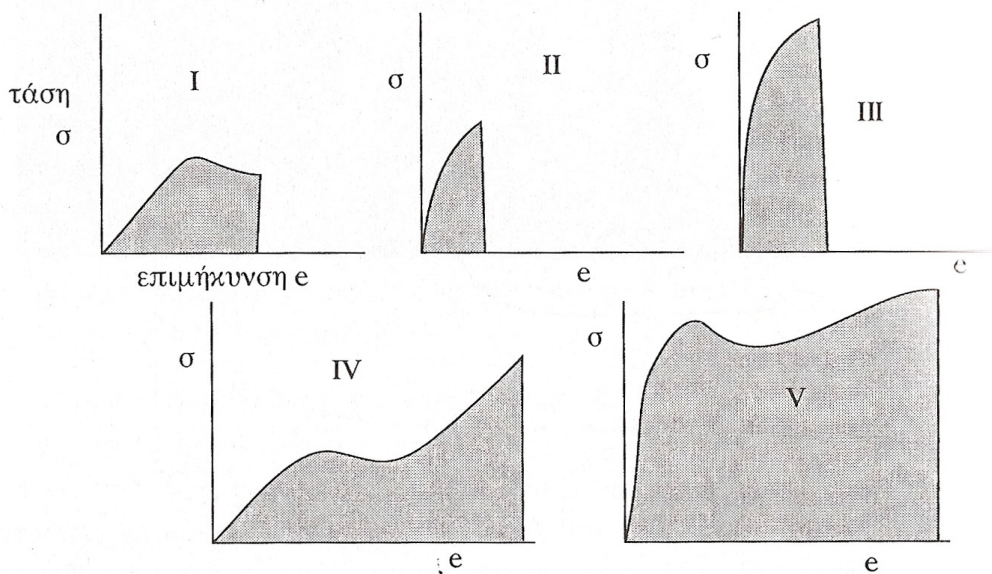
Στο (Σχήμα 3.7.1.β) που ακολουθεί παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα  $\sigma$ - $\epsilon$  πολυμερούς.Στις χαμηλές παραμορφώσεις, η καμπύλη είναι σχεδόν ευθεία γραμμή μέχρι το σημείο E.Η αρχική αυτή περιοχή ονομάζεται **γραμμική ελαστική περιοχή**. Από την κλίση της γραμμής αυτής προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας E. Μετά το σημείο E ακολουθεί η μη γραμμική ελαστική περιοχή.



Σχήμα 3.7.1.β Διάγραμμα  $\sigma$ - $\epsilon$  πολυμερούς

Το διάγραμμα εμφανίζει ένα μέγιστο στο Y, το σημείο αυτό ονομάζεται **σημείο διαρροής (Yield point)**, η αντίστοιχη τάση  $\sigma_Y$  **τάση διαρροής** και η αντίστοιχη παραμόρφωση, **επιμήκνυση διαρροής**. Μετά το σημείο διαρροής το υλικό συνεχίζει να παραμορφώνεται με τάση μικρότερη της  $\sigma_Y$ , με την εμφάνιση στένωσης ή **λαιμού** στο δοκίμιο στη περιοχή (γ), η οποία ονομάζεται **περιοχή λαιμώσεως**. Μετά την περιοχή αυτή, το υλικό παραμορφώνεται υπό σταθερή σχεδόν τάση. Το υλικό δηλαδή στην περιοχή αυτή (δ) συμπεριφέρεται,κατά κάποιο τρόπο, σαν εύπλαστο,παρά το ότι δεν θερμαίνεται εξωτερικά. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ψυχρή έλαση. Σε μεγάλες παραμορφώσεις η τάση αυξάνει μέχρι το σημείο θραύσης B.Η τάση  $\sigma_B$  στο σημείο B ονομάζεται **τάση θραύσης**, και η παραμόρφωση  $b_e$  **επιμήκνυση κατά θραύση** .

Η μορφή των διαγραμμάτων  $\sigma$ - $\epsilon$  είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την κατάταξη υλικών ως προς τη μηχανική τους συμπεριφορά.Στο (Σχήμα 3.7.1.γ) παρουσιάζονται διάφοροι τύποι διαγραμμάτων που αντιστοιχούν σε ισάριθμες κατηγορίες υλικών.



Σχήμα 3.7.1γ Τύποι υλικών σε σχέση με τη ελαστική ή μη συμπεριφορά τους.

- **Τύπος I:** Μαλακά και ασθενή. Χαρακτηριστικά: χαμηλό μέτρο ελαστικότητας .
- **Τύπος II:** Σκληρά και εύθραυστα. Χαρακτηριστικά: Υψηλό μέτρο ελαστικότητας.
- **Τύπος III:** Σκληρά και δύσκαμπτα. Χαρακτηριστικά: Πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας και αντοχή σε εφελκυσμό.
- **Τύπος IV:** Μαλακά και δυσθραυστά. Χαρακτηριστικά : Χαμηλό μέτρο ελαστικότητας. Υψηλή επιμήκυνση κατά τη θραύση.
- **Τύπος V:** Σκληρά και δυσθραυστά. Χαρακτηριστικά: Πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό. Υψηλή επιμήκυνση κατά τη θραύση .

Άλλη σημαντική ιδιότητα του υλικού είναι η δυσθραυστότητα, που είναι η **ενέργεια** που απαιτείται **για τη θραύση** του. Η ιδιότητα αυτή παρουσιάζει ευαισθησία στις εσωτερικές ατέλειες ή επιφανειακές εγκοπές του δοκιμίου . Ορίζεται δε από τη σχέση :

$$w_B = \int_0^{e_B} \sigma \beta e \dots$$

#### ο ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΡΡΟΗΣ

Μέχρι πρόσφατα το, φαινόμενο της ενδώσεως ή διαρροής στα πολυμερή αντιμετωπιζόταν είτε ως μια συνήθης διεργασία ιξώδους ροής είτε ως εκτεταμένη παραμόρφωση. Η διεργασία ενδώσεως αποδίδονταν συχνά σε μια μαλάκυνση του υλικού λόγω τοπικής αύξησης της θερμοκρασίας του, η εικόνα όμως που έχουμε σήμερα είναι διαφορετική.

Ως ένα μεγάλο βαθμό, υπάρχει μια ενιαία αντιμετώπιση του φαινομένου της διαρροής τόσο στα πολυμερή όσο και στα μεταλλικά υλικά, ως προς το αποτέλεσμα της επιβαλλόμενης διάτμησης. Μια βασική όμως διάφορα στη διαρροή μετάλλων και πολυμερών είναι η επίδραση της υδροστατικής πίεσης. Στα μεν μέταλλα η επίδραση είναι ανεπαίσθητη ενώ στα πολυμερή μπορεί να είναι σημαντική. Πέραν της διαρροής λόγω διάτμησης στα πολυμερή, εμφανίζεται και ένας άλλος μηχανισμός γνωστός ως μηχανισμός διαρροής λόγω ενδοθραυσής ή πορωδών ρωγμών που οδηγεί σε διόγκωση κατά την παραμόρφωση.

Από την άλλη μεριά, το φαινόμενο της διαρροής είναι στενά συνδεδεμένο με την έννοια της πλαστικότητας των πολυμερών, μιας έννοιας χρήσιμης τόσο ως προς την κατεργασιμότητά του πολυμερούς όσο και ως προς την καταλληλότητα του για τελικές εφαρμογές.

### 3.7.2 ΔΟΚΙΜΗ ΣΕ ΚΑΜΨΗ

Η κάμψη είναι μια από τις συνηθέστερες καταπονήσεις των κατασκευαστικών υλικών και ο προσδιορισμός της αντίστοιχης αντοχής παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Στη γενική περίπτωση (Σχήμα 3.7.2.α) το απλό πρόβλημα κάμψεως προβλέπει καταπόνηση ευθύγραμμων δοκών, σχετικά μεγάλου μήκους σε σχέση με την διατομή τους. Στη περιοχή της ελαστικής συμπεριφοράς, όπου η σχέση φορτίου-παραμορφώσεως είναι γραμμική, και με την προϋπόθεση συνθηκών καθάρας κάμψεως.

Ισχύουν οι εξής σχέσεις :

$$\tau/y = M/I_z = E/\rho$$

Μέγιστο βέλος κάμψης :

$$\delta_{\max} = C(PL/EI_z)$$

Η μέγιστη αναπτυσσόμενη τάση :

$$\tau_{\max} = 3PL/2bh^2$$

Όπου :

**M**= καμπτική ροπή κάμψης.

**I<sub>z</sub>**= ροπή αδρανείας.

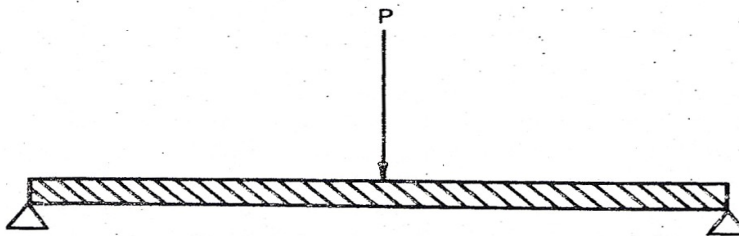
**δ<sub>max</sub>**=μέγιστο βέλος κάμψης.

**E**= μέτρο young.

**P**=φορτίο.

**L**=μήκος δοκού.

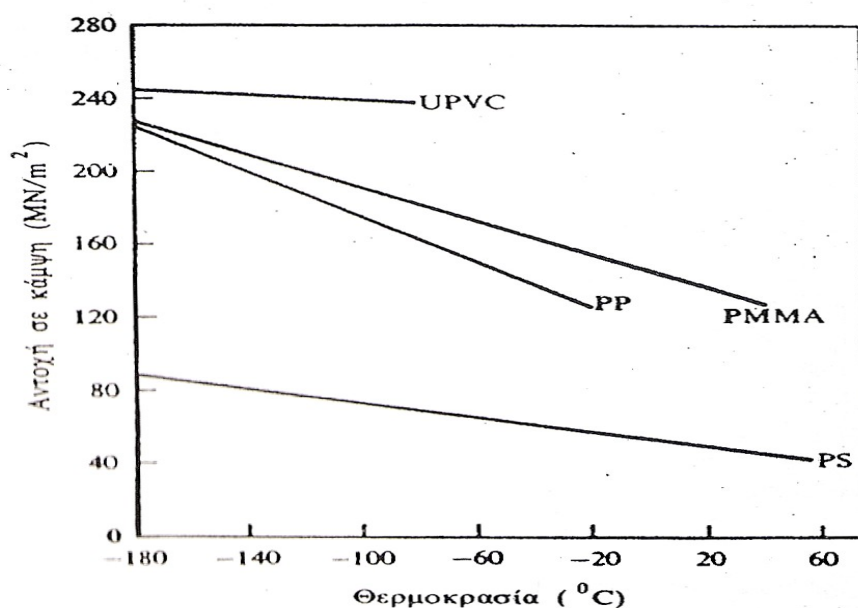
**b\*h** =διαστάσεις διατομής.



Σχήμα 3.7.2.α Δοκός σε καταπόνηση κάμψης

Στο (Σχήμα 3.7.2.β), δίνεται η μεταβολή, με τη θερμοκρασία, της αντοχής σε κάμψη θερμοπλαστικών υλικών. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου οι καμπύλες σ-ε δεν είναι γραμμικές, το βέλος κάμψης αυξάνει σημαντικά.

Συνήθως η αντοχή σε κάμψη θερμοπλαστικών, υπό συνθήκες ψαθυρής θραύσεως υπερβαίνει την αντίστοιχη αντοχή σε εφελκυσμό κατά ένα παράγοντα της τάξεως του 1,5.



Σχήμα 3.7.2.β Μεταβολή θερμοκρασίας ,αντοχής σε κρούση θερμοπλαστικών υλικών.

### 3.7.2 ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΚΡΟΥΣΗ

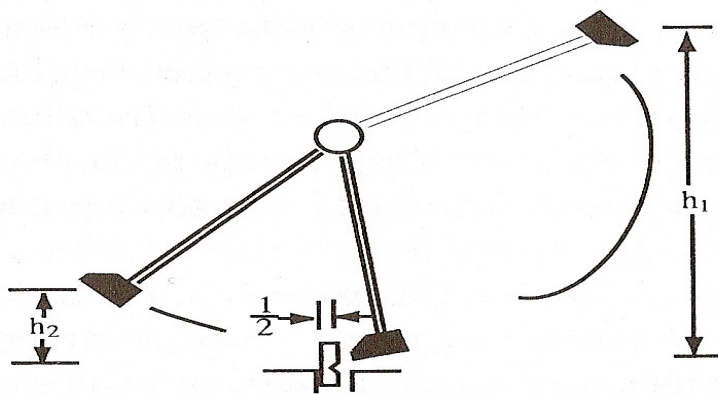
Μια από τις σημαντικότερες τελικές δόκιμες των πολυμερών είναι η αντοχή τους στην ταχεία φόρτιση, δηλαδή η αντοχή τους σε κρούση. Βασικά εκφράζει την ικανότητα υλικού να απορροφά, χωρίς να θραύεται, την ενέργεια ενός υψηλής ταχύτητας χτύπηματος.

Παρά τη μεγάλη σημασία για την επιλογή των κατάλληλων υλικών για συγκεκριμένες εφαρμογές, η ιδιότητα αυτή παραμένει ένα από τα χαρακτηριστικά που έχουν λιγότερο κατανοηθεί. Η αντοχή σε κρούση δεν είναι ενδογενής ιδιότητα του πλαστικού, αλλά εξαρτάται από ένα πλήθος εξωτερικών παραγόντων όπως, θερμοκρασία, ρυθμός παραμόρφωσης, γεωμετρία δοκιμίου, περιβάλλον, συνθήκες παρασκευής και άλλα. Έτσι τα αποτελέσματα των διάφορων δοκιμών κρούσης έχουν ένα εμπειρικό χαρακτήρα και χρησιμοποιούνται, κύρια, για τη σύγκριση των πλαστικών.

Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η δυσκολία τυποποίησης έλεγχου της συμπεριφοράς σε συνθήκες κρουστικής φορτίσεως. Για το λόγο αυτό έχει αναπτυχθεί ένας αριθμός πρότυπων μεθόδων για την μέτρηση της αντοχής σε κρούση. Κατά αναλογία με τις αντίστοιχες δόκιμες των μετάλλων, οι δόκιμες

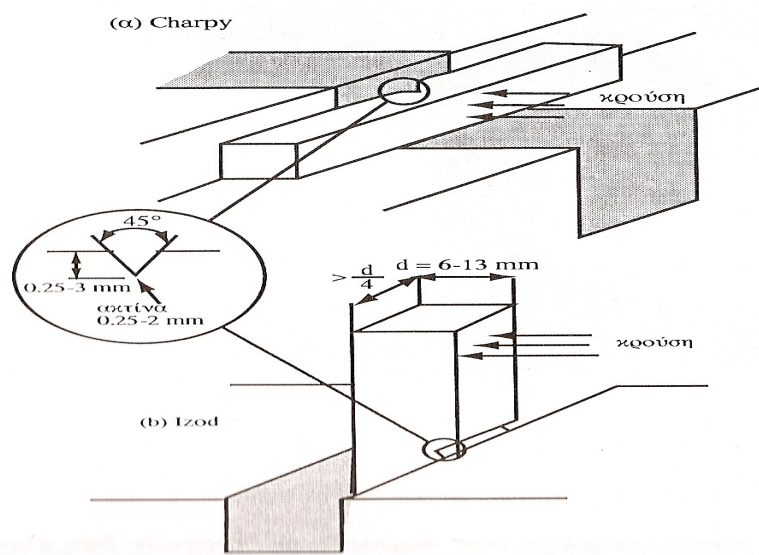
της αντοχής των πλαστικών σε κρούση συνίσταται στο χτύπημα με εκκρεμές πρότυπων δοκιμίων με εγκοπή. Κατά το χτύπημα έχουμε τριαξονικό σύστημα τάσεων στο οξύ άκρο της εγκοπής και μεγάλο ρυθμό παραμόρφωσης.

Οι δυο ευρέως χρησιμοποιούμενες πρότυπες μέθοδοι είναι η δόκιμη **Izod** και **Charpy**. Στο (Σχήμα 3.7.3.α) φαίνεται σχηματικά η δόκιμη κατά Izod. Το σφυρί βρίσκεται αρχικά σε ύψος  $h_1$ , αφήνεται ελεύθερο να χτύπησει το πρότυπο δοκίμιο με την εγκοπή, μετά τη θραύση ανέρχεται σε ύψος  $h_2$ .



Σχήμα 3.7.3.α Δόκιμη σε κρούση

Η διάφορα της αρχικής από την τελική δυναμική ενέργεια απορροφήθηκε για τη θραύση του δοκιμίου. Η μέθοδος Charpy είναι εντελώς ανάλογη. Η διάφορα των δυο μεθόδων έγκειται στον τρόπο συγκράτησης και κρούσης δοκιμίων. Στο (Σχήμα 3.7.3.β) φαίνονται και οι δυο μέθοδοι.



Σχήμα 3.7.3.β Τρόποι συγκράτησης

Τέλος η **αντοχή σε κρούση** αναφέρεται ως ο λόγος της ενέργειας θραύσης του δοκιμίου,  $U_s$ , ως προς το εμβαδόν  $A$  αυτού στο ύψος της εγκοπής και έχει μονάδες  $J/m^2$ . Όποτε :

$$G_s = U_s/A$$

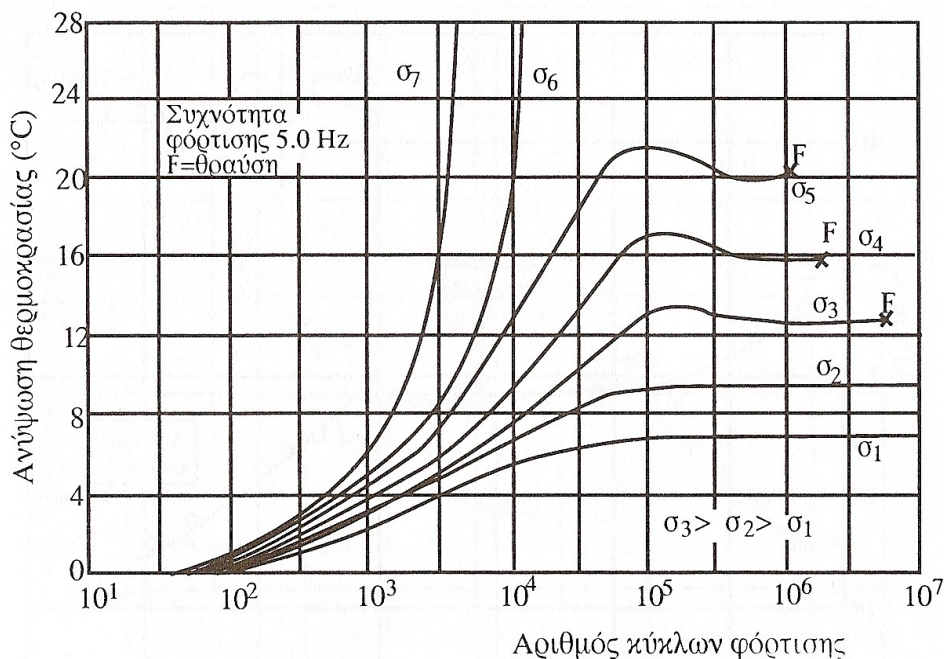
### 3.7.4 ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΠΩΣΗ

Μια από τις συνηθέστερες αιτίες θραύσης των πλαστικών είναι η κόπωση υπό την επίδραση ενός κυκλικά αυξομειωμένου φορτίου. Για να τη διακρίνουμε από τη στατική κόπωση, την ονομάζουμε **δυναμική κόπωση**. Οι επιβαλλόμενες τάσεις κατά την κόπωση είναι χαμηλότερες από τις τάσεις διαρροής ή θραύσης των υλικών. Αποτέλεσμα αυτών των κυκλικών φορτίσεων είναι η ανάπτυξη ρωγμών σε σημεία συγκέντρωσης τάσης στη μάζα του υλικού και εν συνεχεία καταστροφική διάδοση τους.

Το φαινόμενο της δυναμικής κόπωσης στα πολυμερή είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο με ειδικές παραμέτρους να υπεισέρονται στην ανάλυση του. Όπως ιξωδοελαστική συμπεριφορά, θέρμανση αυτών, χρόνος κ.α.

Αν εξετάσουμε την περίπτωση ενός πλαστικού, το οποίο υπόκειται σε κυκλική φόρτιση καθορισμένου εύρους  $\pm\sigma_1$ . Ένα μέρος του παραγόμενου έργου μετατρέπεται σε θερμότητα εντός του υλικού, μέρος της οποίας οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας του ενώ η υπόλοιπη αποβάλλεται στο περιβάλλον. Είναι δυνατόν να οδηγηθούμε σε ένα είδος μόνιμης κατάστασης, όπου η καταναλισκόμενη ενέργεια για την αύξηση της θερμοκρασίας ισούται με την αποβαλλομένη προς το περιβάλλον θερμική ενέργεια. Στην κατάσταση αυτή η θερμοκρασία παραμένει σταθερή μέχρις ότου το υλικό υποστεί ψαθυρή θραύση μετά από ένα αριθμό κύκλων φόρτισης. Κατά τη κυκλική φόρτιση το εύρος διακύμανσης της τάσης διατηρείται σταθερό, τότε κάθε αύξηση της θερμοκρασίας θα συνεπάγεται μεγαλύτερη συσσώρευση θερμότητας, με αποτέλεσμα θερμική αχρήστευση του υλικού αν η αποβολή θερμότητας προς το περιβάλλον δεν είναι επαρκής.

Στο (Σχήμα 3.7.4.α) φαίνεται σχηματικά η μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την κυκλική φόρτιση. Παρατηρείται δε ότι όσο αυξάνει η συχνότητα φόρτισης τόσο χαμηλότερη είναι η τάση που απαιτείται για την αχρήστευση του υλικού είτε θερμικά είτε με ψαθυρή θραύση.



Σχήμα 3.7.4.α Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την κυκλική φόρτιση.

Για τα πλαστικά στα οποία η αχρήστευση λόγω κόπωσης συνεχίζεται ακόμη και για σχετικά μικρές τάσεις, είναι απαραίτητο να ορίσουμε ένα όριο αντοχής στην κόπωση, δηλαδή την τάση που δεν θα έχουμε αχρήστευση λόγω κόπωσης μέχρι ένα αποδεκτά μεγάλο αριθμό κύκλων φόρτισης. Τα όρια αυτά είναι χαρακτηριστικά για κάθε πλαστικό.

## 3.8 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Ένα πολυμερικό υλικό, μελετημένο σαν μέλος ενός απομονωμένου συστήματος οπότε δεν έχει απέλθει ισορροπία και το οποίο αποτελείται από δυο ή περισσότερες φάσεις που βρίσκονται σε επαφή, πάντα θα υπάρχει κάποια ανταλλαγή μάζας(διείσδυση, μετανάστευση ) ανάμεσα στις φάσεις, έως δοτού επικρατήσει θερμοδυναμική ισορροπία.

Η διαδικασία με την οποία ένα μικρό μόριο διαπερνά ένα πολυμερικό φύλλο περιλαμβάνει τα ακόλουθα τέσσερα στάδια:

1. Απορρόφηση του διαπερνώντος είδους στην επιφάνεια πολυμερούς.
2. Διάλυση του αερίου ή του ατμού μέσα στην πολυμερική μάζα.
3. Διάχυση μέσω τοιχώματος με μια βαθμιά μεταβολή συγκέντρωσης.
4. Εκρόφιση από την άλλη επιφάνεια.

Κατά την ανάλυση της διαπεροτήτας ενός πολυμερικού υλικού γίνονται τρεις παραδοχές. Αυτές είναι ότι η διάχυση συμβαίνει σε μόνιμη κατάσταση, ότι η σχέση είναι γραμμική και ότι η διάχυση συμβαίνει μόνο σε μια διεύθυνση, κάθετα του άξονα του φιλμ και όχι παράλληλα με αυτό. Έτσι το πολυαιθυλένιο θα είναι διαπερατό σε υγρά παρόμοιας διαλυτότητας και παρομοίου μοριακού μεγέθους και σχήματος.

### 3.8.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΕΝΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

Υπάρχουν συγκεκριμένες μοριακές δομές οι οποίες δίνουν καλές ιδιότητες φράγματος σε πολυμερή. Παρόλα αυτά, μια δομή που οδηγεί σε καλές ιδιότητες φράγματος σε αέρια, συχνά οδηγεί σε κακές ιδιότητες φράγματος σε ατμούς νερού.

Με σκοπό ένα πολυμερικό υλικό να είναι έχει καλές ιδιότητες φράγματος πρέπει να κατέχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Ένα κάποιο βαθμό πολικότητας.
- Υψηλή ακαμψία αλυσίδων.
- Αδράνεια ως προς τα διαπερνώντα είδη.
- Κάποιο δεσμό ή έλξη ανάμεσα στις αλυσίδες.
- Υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3**

### **Ελληνική Βιβλιογραφία**

- 1) Π.Α.ΒΟΥΘΟΥΝΗΣ , "ΤΕΧΝΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ", ΑΘΗΝΑ 1999.
- 2) Μ.ΚΑΜΠΟΥΡΗΣ –ΠΑΠΑΣΠΥΡΙΔΗΣ , "ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΔΟΜΗ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ" ΑΘΗΝΑ 1993
- 3) Ζ.Ε. ΜΗΤΣΟΥΛΗΣ , "ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥΣ", ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΜΕΤΑΛΛΙΟΛΟΓΩΝ ΕΜΠ.

### **Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία**

- 4) ASTM D-638-76 , "STANDARD TEST METHOD FOR TENSILE PROPERTIES OF PLASTIC".
- 5) 5. ISO 180 , "PLASTIC DETERMINATION OF IZOD IMPACT STRENGTH OF RIGID
- 6) MATERIALS" .
  6. J.G.WILLIAMS , "FRACTURE OF POLYMERS", 1984.
  7. .P.D.CALVERT, "APPLIED POLYMER SCIENCE", 1979.



**ΕΝΟΤΗΤΑ Β:**  
**ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ- ΕΚΒΟΛΗ**



**ΚΕΦΑΛΑΙΑ:**

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 (ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ)**  
**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 (ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΚΒΟΛΗΣ)**

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

## **ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

## 4.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Ένα από τα πλέον ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά των πολυμερών είναι η ευκολία με την οποία κατεργάζονται και μορφοποιούνται προς τελικά προϊόντα. Σε ορισμένες περιπτώσεις παράγονται αρχικά ημι-έτοιμα προϊόντα, όπως οι δοκοί και φύλλα, τα οποία στη συνέχεια μορφοποιούνται χρησιμοποιώντας τις συνήθεις μηχανουργικές τεχνικές. Τα βασικά στάδια της κατεργασίας των πολυμερών είναι η θέρμανση, η μορφοποίηση και τέλος η ψύξη, μπορεί να είναι συνεχή ή ένας επαναλαμβανόμενος κύκλος σταδίων.

Πρέπει να τονιστεί ότι, στο πλείστο των περιπτώσεων, το υλικό το οποίο μορφοποιείται, είναι ένα μίγμα του βασικού πολυμερούς με διάφορα προσθετά σε ποικίλη αναλογία. Τα υλικά αυτά προστίθενται στο πολυμερές για δυο κύριους λόγους: για να διευκολύνουν την κατεργασία του πολυμερούς και να προσδώσουν στο τελικό προϊόν τις επιθυμητές ιδιότητες. Τυπικά προσθετά είναι οι πλαστικοποιητές, τα λιπαντικά, οι σταθεροποιητές έναντι θερμοξείδωσης, τα βοηθητικά κατεργασίας, οι χρωστικές, τα ενισχυτικά αντοχής σε κρούση και τα πληρωτικά.

Υπάρχει ένα πλήθος μεθόδων κατεργασίας, οι οποίες είναι κατάλληλες για τα πολυμερή. Στο πλείστο των περιπτώσεων η επιλογή της μεθόδου στηρίζεται πέρα από τα οικονομικά κριτήρια στη γεωμετρία του τελικού προϊόντος και στη φύση του πολυμερούς, ιδιαίτερα, στο εάν είναι θερμοπλαστικό ή θερμοσκληρυνόμενο. Σε ότι ακολουθεί θα εξετάσουμε τις βασικότερες διεργασίες μορφοποίησης.

## 4.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ

Σε ένα πλήθος εφαρμογών, οι ιδιότητες των πολυμερών τροποποιούνται με την ενσωμάτωση στη μάζα τους ενός αριθμού προσθέτων. Η διεργασία αυτής της ενσωμάτωσης χαρακτηρίζεται ως ανάμειξη. Υπάρχουν δυο είδη ανάμειξης: Η **απλή ή εκστατική ή συναγωγική** και η **διασπартική ή εντατική**.

Στην απλή ανάμειξη ο στόχος είναι η αύξηση της τυχαιότητας (άρα και της ομοιομορφίας) στην χωρική κατανομή των τελικών σωματιδίων στη μάζα του μίγματος με επαναλαμβανόμενη ανακατανομή του δευτερεύοντος συστατικού στη μάζα του κύριου συστατικού.

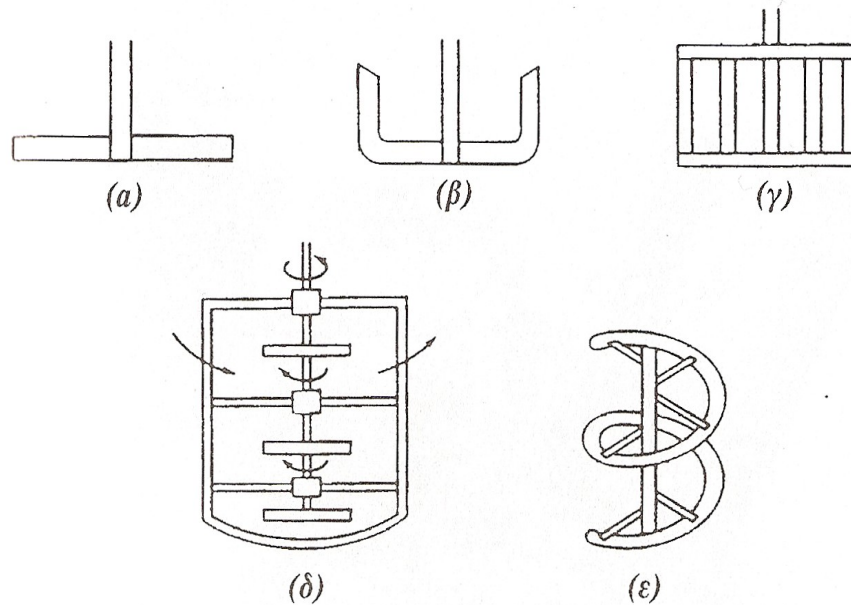
Στη **διασπартική** ανάμειξη ο στόχος είναι διπλός: αφενός η μείωση του μεγέθους του δευτερεύοντος συστατικού μέχρι των τελικών σωματιδίων, με επιβολή ισχυρότερων τάσεων και αφετέρου η τυχαία ή ομοιόμορφη χωρική κατανομή τους.

Οι χρησιμοποιημένοι ανάμεικτες στην πράξη μπορούν να χωριστούν σε δυο βασικές κατηγορίες :

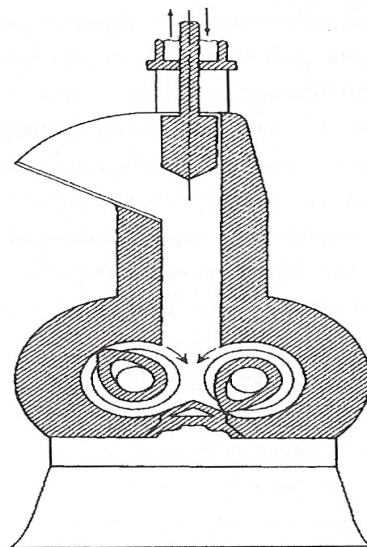
- **Αναμεικτήρες διαλείποντος έργου (batch mixers)**: Σε γενικές γραμμές από άποψη μηχανισμού ανάμειξης, υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι :
  1. Αναμεικτήρες κοκκόμορφων στέρεων.
  2. Εκτατικοί αναμεικτήρες υγρών.
  3. Εντατικοί αναμεικτήρες υγρών.

Στη πρώτη κατηγορία, γνωστοί ως blenders, έχουμε ανάμειξη με τυχαία ανακατανομή του δευτερεύοντος συστατικού. Στους αναμεικτες υγρών ο κύριος μηχανισμός ανάμειξης είναι η στρωτή ανάμειξη με αύξηση της διεπιφάνειας των συστατικών και ανακατανομή των διεπιφανειακών στοιχείων στην μάζα του μίγματος. Στην περίπτωση των πολυμερών με χαμηλό ιξώδες έχουμε τους κλασικούς αναμεικτες προπέλας απλής, διπλής, σιγμοειδούς μορφής (Σχήμα 4.2.α). Στην περίπτωση των

πολυμερών υψηλού ιξώδους έχουμε τους εντατικούς εσωτερικούς αναμικτήρες όπως τον ανάμεικτη τύπου Banbury (Σχήμα 4.2.β) και τον διπλοκυλινδρικό μύλο.



Σχήμα 4.2.α Κλασικούς αναμικτήρες προπέλας απλής, διπλής, σιγμοειδούς



Σχήμα 4.2.β Διπλοκυλινδρικό μύλο

- **Ανάμεικτες συνεχούς έργου (continuous mixers):** Οι μονοκόχλιοι και διπλοκόχλιοι εκβολείς, τροποποιούνται συνήθως με προσθήκη ειδικών στοιχείων ανάμειξης, όπως δοσομετρική ζώνη τύπου τορπίλης στους μονοκόχλιους εκβολείς και ειδικές ζώνες ανάμειξης στους τμηματικούς διπλοκόχλιους. Εκτεταμένες τροποποιήσεις αυτής της μορφής με σκοπό την βελτίωση της διάσπαρτης ανάμειξης έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη ειδικών ζυμωτηρίων όπως ο Buss Kneaders, Perkins κ.α.

## 4.3 ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ ΕΚΒΟΛΗ

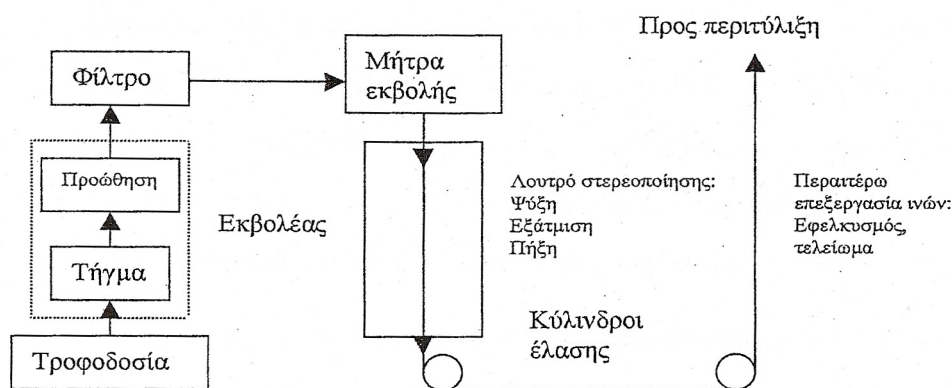
Η εκβολή είναι τεχνική μορφοποίησης που εφαρμόζεται εκτεταμένα για την παραγωγή συνεχών μορφών από πολυμερή, όπως ράβδοι, σωλήνες, φύλλα, ίνες ή ακόμη, προϊόντα συνεχούς μήκους με διάφορες διατομές (προφίλ). Η μέθοδος εφαρμόζεται κύρια για τη μορφοποίηση των θερμοπλαστικών, παράλληλα όμως μπορεί να χρησιμοποιηθεί και θερμοσκληρυνόμενα ή ελαστομερή υλικά ως πρώτες ύλες. Πρέπει να σημειωθεί ότι η εκβολή, ως διεργασία, μπορεί να εφαρμοστεί και για την ανάμειξη πολυμερών –προσθέτων, ιδιαίτερα, όταν η αντίστοιχη εγκατάσταση είναι ειδικά σχεδιασμένη ώστε να εκτελεί και τη λειτουργία της ανάμειξης.

Κυριότερα είδη μορφοποίησης με εκβολή ειδικότερα για το ΡΕ υψηλής πυκνότητας είναι :

1. Παραγωγή ινών με εμβολή.
2. Μορφοποίηση με εμφύσηση.
3. Παραγωγή φιλμ με εμφύσηση.
4. Παραγωγή προφίλ.
5. Διεργασίες επικάλυψης με εκβολή.
6. Συνεκβολή.

### 4.3.1 ΕΚΒΟΛΗ ΙΝΩΝ

Η διεργασία εκβολής ινών χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πλαστικών για την παραγωγή συνθετικών ινών κατάλληλων για επεξεργασία σε μονοαξονικό προσανατολισμό. Στη διεργασία αυτή, ρευστό πολυμερικό τήγμα εκβάλλεται από μήτρα εκβολής, συνήθως με κυλινδρικό στόμιο, και ακολούθως έρχεται σε επαφή με μικρούς κυλίνδρους έλασης, όπου ελάσσεται, επιμηκύνεται, και οδεύει προς περιτύλιξη. Τα διάφορα βασικά στάδια του συστήματος ινοποίησης φαίνονται στο (Σχήμα 4.3.1.α)



Σχήμα 4.3.1.α Σχηματική παράσταση των διαφόρων σταδίων της διεργασίας εκβολής ινών.

Μεταξύ της εξόδου από τη μήτρα εκβολής και των κυλίνδρων έλασης γίνεται η μετατροπή του πολυμερικού ρευστού σε ίνα, και καλείται περιοχή έλασης. Η μετατροπή μπορεί να έχει φυσικό ή και χημικό χαρακτήρα, αναπτύσσοντας μορφολογικά χαρακτηριστικά για την ίνα, τα οποία εξαρτώνται από την έκταση και το ρυθμό έλασης.

Επειδή η διεργασία ινοποίησης αφορά την παραγωγή πολύ λεπτών ινών, ένα μεγάλο πρόβλημα αφορά την ευστάθεια της διεργασίας, την παραγωγή δηλαδή ινών που δεν θραύονται κατά τη διάρκεια έλασης. Με τον όρο θραύση εννοείται η παραγωγή ασταθούς ρευστού που εμφανίζεται σαν μια συρροή σταγόνων παρά μια συνεχή ίνα. Επομένως ένα μεγάλο πρόβλημα της διεργασίας που δεν

έχει ακόμα επιλυθεί ικανοποιητικά είναι το πρόβλημα της ευσταθείας, δηλαδή της ανάπτυξης κριτηρίων λειτουργίας για την ευσταθή παραγωγή ινών.

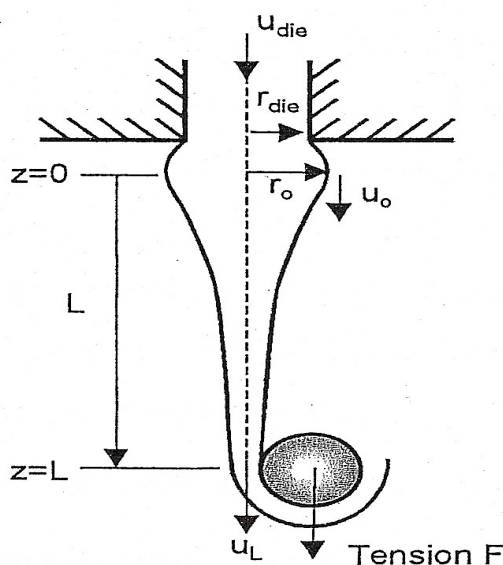
Όταν το ρευστό που εκβάλετε προς ινοποίηση είναι πολυμερικό τήγμα, τότε η διεργασία λέγεται **κλώση τήγματος** (melt spinning), και δεν υπάρχει ανταλλαγή μάζας με το περιβάλλον. Όταν το πολυμερικό ρευστό εισέρχεται σε λουτρό πήξης όπου γίνεται ανταλλαγή μάζας, τότε η διεργασία λέγεται **υγρή κλώση** (wet spinning). Όταν το πολυμερικό ρευστό είναι διάλυμα του οποίου εξατμίζεται ο διαλυτής στον περιβάλλοντα αέρα, τότε η διεργασία λέγεται **στέγνη κλώση** (solution dry spinning).

Οι διεργασίες της εκβολής ινών γίνονται με διάφορες ταχύτητες παραγωγής. Έτσι υπάρχουν διεργασίες εκβολής ινών:

1. **πολύ χαμηλή ταχύτητα** από 30 ως 100 m/min, για την παραγωγή παχέων νημάτων που περνούν ακολούθως από λουτρό πήξης .
2. **Χαμηλή ταχύτητα** από 100 έως 750 m/min, όπου η τάση έλασης παραμένει σταθερή σε όλο το μήκος της ίνας, η οποία για να βελτιωθούν οι φυσικές ιδιότητες της, υφίσταται περαιτέρω έλαση και ανόπτηση .
3. **Ενδιάμεση ταχύτητα** από 750 έως 3500 m/min , όπου η τάση έλασης αυξάνεται λόγω αδρανείας και τριβής από τον προσφυσούμενο αέρα.
4. **Υψηλής ταχύτητας** πάνω από 3500 m/min μέχρι 7000 m/min, όπου κυριαρχεί η κρυστάλλωση προερχόμενη από υψηλές τάσεις, και η οποία προσδίδει στις ίνες διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες από ότι οι προηγούμενες περιπτώσεις.

Έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για τη μαθηματική μοντελοποίηση και ανάλυση της διεργασίας, οι οποίες ακόμα δεν έχουν αποδώσει πλήρη δυνατότητα πρόβλεψης για όλες τις περιπτώσεις. Για τη μοντελοποίηση, χρειάζεται κατάλληλη ρεολογική καταστατική εξίσωση που να περιγράφει τη συμπεριφορά του πολυμερούς σε όλες τις περιπτώσεις παραμόρφωσης, μαζί με τις εξισώσεις διατήρησης. Οι Matovich και Pearson έκαναν τις πρώτες προσπάθειες για την πρόβλεψη των χαρακτηριστικών μεγεθών ίνας, κάνοντας χρήση της προσεγγιστικής μεθόδου λεπτής ίνας και θεωρώντας το ρευστό ως Νευτώνικό .

Η προς ανάλυση διεργασία φαίνεται στο (Σχήμα 4.3.1.β), όπου πολυμερικό ρήγμα εκβάλλεται μέσα από κυλινδρική μήτρα, όπου με την επιβολή αξονικής έλασης επέρχεται μονοαξονική επιμήκυνση. Αμέσως μετά την έξοδο από τη μήτρα παρατηρείται συνήθως το φαινόμενο της διόγκωσης του πολυμερικού ρευστού λόγω χαλάρωσης των κάθετων τάσεων. Η περιοχή της διόγκωσης είναι όμως σχετικά μικρή και φτάνει το πολύ σε απόσταση 2-3 διαμέτρων της μήτρας, με αποτέλεσμα να μην λαμβάνεται υπόψη στις αναλύσεις της διεργασίας .



Σχήμα 4.3.1.β Σχηματική παράσταση της διεργασίας εκβολής ινών .

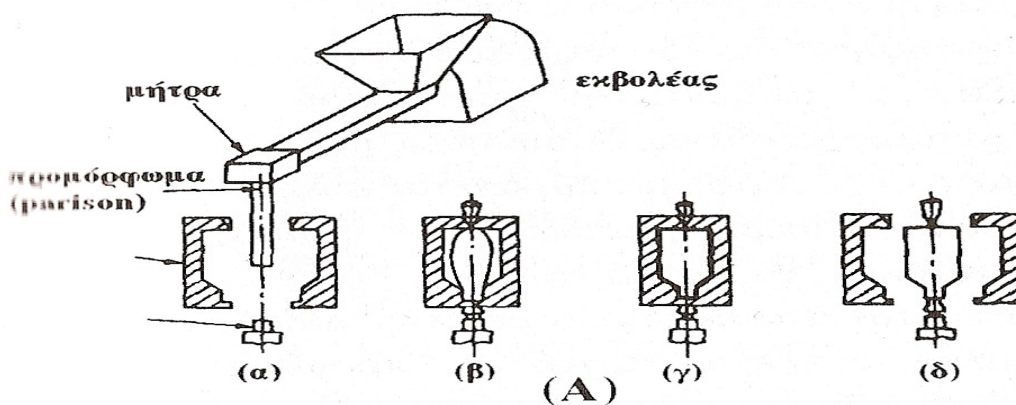
Η ψύξη της ίνας γίνεται εξωτερικά με χρήση αέρα που προσφυσάται εγκάρσια προς το μέσο και κάτω τμήμα της ίνας. Έτσι ελέγχεται το μήκος κάτω από τη μήτρα εκβολής όπου επέρχεται κρυστάλλωση και στερεοποίηση. Οι διαστάσεις της ίνας καθορίζονται από τα μεγέθη του λόγου έλασης (draw ratio) και της μείωσης ακτίνας (radius reduction). Ο λόγος έλασης ( $D_R = u_L/u_0$ ) ορίζεται ως ο λόγος της ταχύτητας εκβολής στη μήτρα, και έχει τυπικές τιμές μεταξύ 10-100. Η μείωση ακτίνας ( $R = r_0/r_L$ ) ορίζεται ως ο λόγος ακτίνας της κυλινδρικής μήτρας εκβολής προς την ακτίνα της ίνας στον κύλινδρο έλασης, και έχει τυπικές τιμές μεταξύ 20-200. Οι ίνες ακολούθως υπόκεινται σε διεργασίες εφελκυσμού και τελειώματος περνώντας από σύνολο μικρότερων ρολών.

### 4.3.2 ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΕΜΦΥΣΗΣΗ

Η συνηθέστερη πορεία παραγωγής φύλλων λεπτού πάχους σήμερα είναι η πορεία εμφύσησης πεπιεσμένου αέρα μέσω περιστρεφόμενων κυκλικών μήτρων. Ο αέρας παραμορφώνει τον αρχικό λεπτό κυλινδρικό σωλήνα, που εξέρχεται από τη μήτρα, προς μια κυλινδρική μορφή μεγαλύτερης διαμέτρου, όπως φαίνεται στο (Σχήμα 4.3.2.α).

Εδώ το τήγμα του πολυμερούς διέρχεται μέσω μήτρας εκβολής για την παραγωγή προμορφώματος γνωστού ως parison. Καθώς το προμορφώμα κατέρχεται, ένα εκμαγείο κλείνει τα άκρα του έτσι ώστε στο ένα άκρο του να διεισδύσει ένα ακροφύσιο αέρος. Η εμφύσηση του αέρα μέσω του ακροφυσίου εξογκώνει το προμορφώμα εξαναγκάζοντας το να πάρει το σχήμα της κοιλότητας του εκμαγείου.

Η πορεία μορφοποίησης με εμφύσηση διαφοροποιείται σε συνεχή και διαλείπουσα ή διακεκομμένη, ανάλογα με το είδος του χρησιμοποιημένου εκβολέα. Κατά τη συνεχή πορεία χρησιμοποιούνται οι συνήθεις εκβολείς με τους περιστρεφόμενους κοχλίες και το προμορφώμα παράγεται συνεχώς. Η διάταξη του εκμαγείου μπορεί να είναι σταθερή ή μετακινούμενη σε σχέση με τη μήτρα εκβολής. Κατά τη διακοπτόμενη πορεία, χρησιμοποιούνται εκβολείς με παλινδρομούντα κοχλία. Ο κοχλίας κινείται προς την έξοδο οδηγώντας στον σχηματισμό του προμορφώματος. Στη συνέχεια κινείται προς τη αντίθετη κατεύθυνση για την παραλαβή του νέου φορτίου, την τήξη και την εξώθηση του. Εν τω μεταξύ η διάταξη του εκμαγείου έχει εγκλείσει το προηγούμενο προμορφώμα, έχει εμφυσήσει, ψύξει και απομακρύνει το προϊόν και είναι έτοιμη για την παραλαβή του νέου προμορφώματος.



Σχήμα 4.3.2.α Διεργασία μορφοποίησης με εμφύσηση

### 4.4.3 ΕΚΒΟΛΗ ΦΙΛΜ ΜΕ ΕΜΦΥΣΗΣΗ

Σε αυτή τη κατεργασία το υλικό τροφοδοτείται σε πελλέτες στο κώνο τροφοδοσίας και εν συνεχεία οδηγείται στο κοχλία εκβολέα. Μετά την έξοδο του από τον εκβολέα το τηγμένο υλικό εισέρχεται σε δαχτυλοειδή μήτρα, όπου γύρω τον πυρήνα αυτής εκβάλλετε σε μορφή κυκλικής μεμβράνης. Η εύπλαστη αυτή μεμβράνη διογκώνεται εκτονώνεται σε "φούσκα" επιθυμητής διαμέτρου και αντιστοίχου πάχους, με τη χρήση εσωτερικού ρεύματος αέρα, το οποίο εισάγεται από το κέντρο του πυρήνα. Στο εσωτερικό της φούσκας, ο αέρας διατηρείται σε σταθερή πίεση ώστε να επιτυγχάνεται ομοιομορφία στη κατανομή πάχους μεμβράνης.

Η εκτονωμένη "φούσκα" είναι αεροστεγή και ερμητικά σφραγισμένη και από τα δυο άκρα. Στο ένα άκρο αυτό επιτυγχάνεται από τη μήτρα ενώ στην άλλη άκρη από τα ρουλά δίπλωσης και έλξης (nip rollers). Τα εν λόγω ρουλά οδηγούν σε κατάρρευση της "φούσκας", ενώ παράλληλα επιμηκύνουν την μεμβράνη του φιλμ και εξυπηρετούν σαν συσκευές ανυψώσεις υλικού της γραμμής παραγωγής του φιλμ.

Υπάρχουν δυο τεχνικές δίπλωσης στην εκβολής με εμφύσηση :

α. **Οριζόντια** διάταξη δίπλωσης φιλμ χρησιμοποιείται για υλικά των οποίων το τήγμα έχει μικρότερες τιμές ροής τήγματος καθώς η κατεύθυνση των βαρύτιμων δυνάμεων υποβοηθά την ροή.

Μειονεκτήματα είναι:

1. Περιορισμοί στην διάμετρο "φούσκας", περισσότερες διατάξεις κύλινδροι δίπλωσης και έλξης για την διευθέτηση στο χώρο.
2. Εμφανίζει περιορισμό όσο αφορά την ισχύ των εκβολεών που χρησιμοποιεί.
3. Μεγάλος χώρος εγκατάστασης

β. **Κατακόρυφη**. διάταξη δίπλωσης ,παρέχει συνεχιζόμενη τάση και αυξημένο ρυθμό ομοιομορφίας. Μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της πορείας είναι η ευκολία με την οποία γίνεται ο διαξονικός προσανατολισμός του φιλμ.

Υπάρχουν δυο τύποι κατακόρυφης δίπλωσης :

1. **Αξονοκεντρικής οδήγησης γραμμής παραγωγής.**
2. **Επιφανειακή οδήγησης γραμμής παραγωγής.**

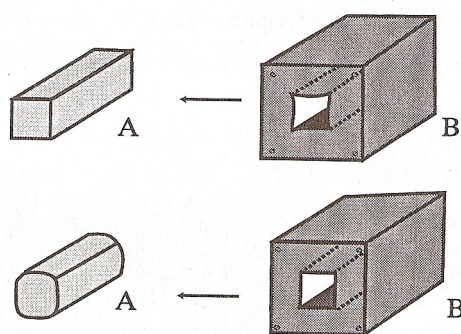
Ο Αξονοσυμμετρική οδήγησης χρειάζεται ένα σερβοκινητήρα για να διατηρήσει την τάση στο φιλμ καθώς η διάμετρος κύλισης αυξάνεται. Η επιφανειακή οδήγηση παρέχει συνεχιζόμενη επιφανειακή ταχύτητα, αλλά απαιτεί την ύπαρξη τριβής ολίσθησης ανάμεσα στο φιλμ και στους κύλινδρους δίπλωσης. Αυτό μπορεί να είναι πρόβλημα για υλικά των οποίων το φιλμ έχει μειωμένη ικανότητα πρόσφυσης

Η πιο ευρέως διαδεδομένη τεχνική δίπλωσης είναι η κατακόρυφη, η οποία εξασφαλίζει καλύτερο έλεγχο στο σύνολο της διαδικασίας πλαστικής παραμόρφωσης "τεντώματος", λιγότερους κραδασμούς μηχανής.



#### 4.4.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΦΙΛ

Με απλή αλλαγή της μήτρας εκβολής, ο εκβολέας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μεγάλης ποικιλίας διατομών. Η επιτυχημένη παραγωγή τέτοιων προϊόντων με εγκοίλες διατομές (προφίλ) εξαρτάται κατά κύριο λόγο, από τον καλό σχεδιασμό της μήτρας εκβολής. Ο σχεδιασμός αυτός δεν είναι εύκολος ακόμη και για απλές τετράγωνες διατομές, λόγω της διόγκωσης κατά την έξοδο από τη μήτρα και τον χαρακτηρισμό της ροής των ιξοδωελαστικών τηγμάτων πολυμερών. Το πλείστο των μήτρων σχεδιάζονται εμπειρικά για να δώσουν κατά προσέγγιση το επιθυμητό σχήμα και στη συνέχεια κατάλληλες διορθωτικές μονάδες (sizing units) χρησιμοποιούνται για τον ακριβή έλεγχο του τελικού σχήματος. Στο (Σχήμα 4.4.4.α) παρουσιάζονται δυο αντιστοιχίες σχήματος μήτρας και σχήματος εκβαλλόμενου προϊόντος.

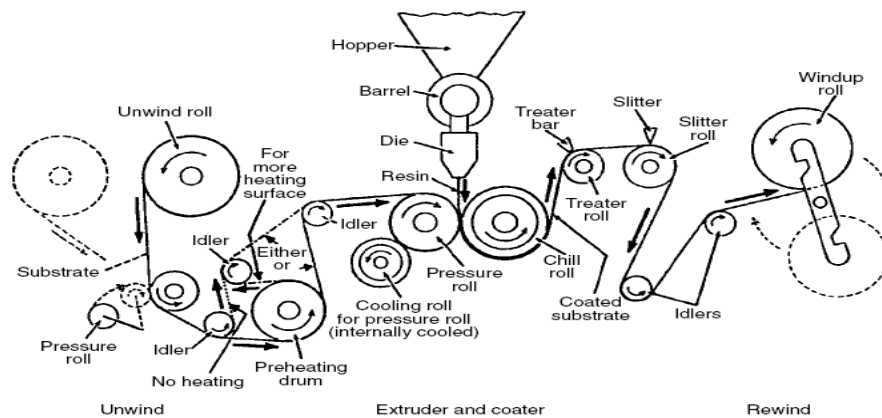


Σχήμα 4.4.4.α Τυπικές αντιστοιχίες σχεδίου μήτρας εκβολής B και μορφής προϊόντος A

Μετά την απόκτηση του τελικού σχήματος, το προϊόν της εκβολής ψύχεται αμέσως, συνήθως σε επιμήκη υδρόλουτρα. Το μήκος του λουτρού εξαρτάται από το εκβαλλόμενο υλικό. Για τα κρυσταλλικά πολυμερή, τα επιμήκη υδρόλουτρα απαιτούνται επειδή η ανακρυστάλλωση είναι εξώθερμο φαινόμενο. Μετά την ψύξη ακολουθεί τεμαχισμός και αποθήκευση του προϊόντος.

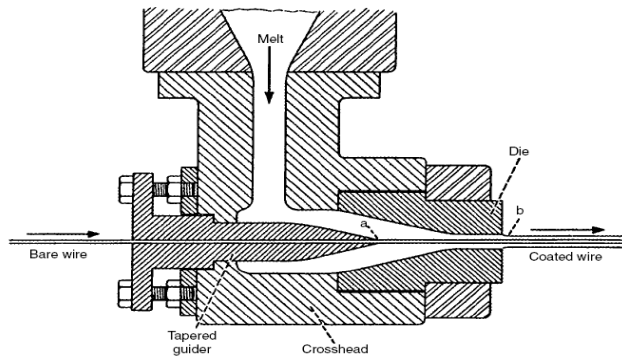
#### 4.4.5 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΜΕ ΕΚΒΟΛΗ

Στην εκβολή επικάλυψης, ένα στρώμα τηγμένου πολυμερούς εκβάλετε από την μήτρα και έρχεται σε άμεση επαφή με την προς επικάλυψη επιφάνεια. Το επικαλυμμένο σύνθετο φύλλο διέρχεται μέσω των διάκενων κατάλληλων κυλίνδρων μερικοί εκ των οποίων φέρουν σύστημα απαγωγής θερμότητας προς στερεοποίηση επικάλυψης και άλλοι δε αναλαμβάνουν να εξασφαλίσουν κατάλληλη πρόσφυση του πλαστικού στην αρχική επιφάνεια και να ρυθμίσουν το πάχος της επικάλυψης. Στο (Σχήμα 4.4.5.α) φαίνεται μια πορεία επικάλυψης.



Σχήμα 4.4.5.α Η διεργασία επικάλυψης φύλλων με εκβολή.

Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές της επικάλυψης είναι η παραγωγή καλωδίων, δηλαδή, η επικάλυψη σύρματος με πλαστικό. Σε γενικές γραμμές η κατεργασία είναι ως εξής: Το σύρμα, θέρμο ή σε αδρή επιφάνεια, διέρχεται μέσω ειδικής μήτρας εκβολής όπου και έλκεται όπως φαίνεται στο (Σχήμα 4.4.5.β). Η ταχύτητα έλξης μπορεί και ποικίλει ανάλογα με την διάμετρο του σύρματος. Όταν το σύρμα εξέρχεται από την μήτρα έχει επικάλυψη πλαστικού, το πάχος της οποίας εξαρτάται από την ταχύτητα του σύρματος και τις συνθήκες λειτουργίας του εκβολέα. Το επικαλυμμένο σύρμα (καλώδιο) περνά στη συνέχεια από την διάταξη ψύξης και τέλος περιελίσσεται και συσκευάζεται.

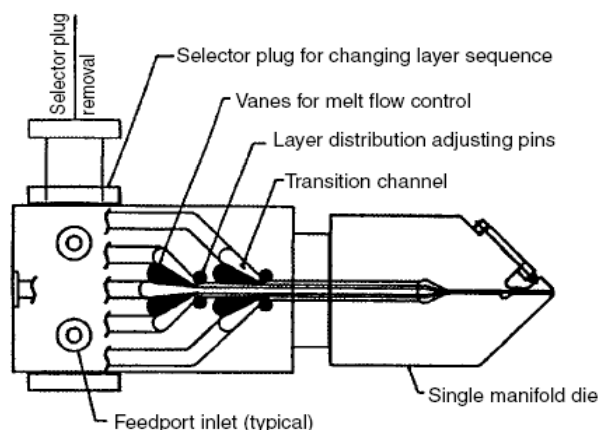


Σχήμα 4.4.5.β Η μήτρα εκβολής για την παραγωγή καλωδίου.

## 4.4.6 ΣΥΝΕΚΒΟΛΗ

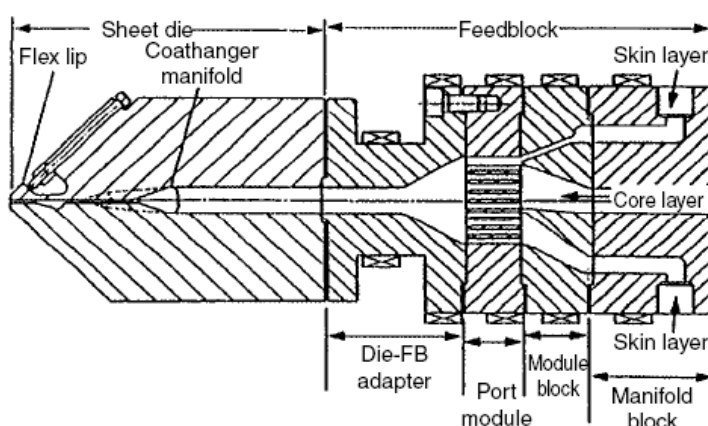
Η συνεκβολή επιτρέπει τη δημιουργία πολυστρωματικών υλικών. Η μορφοποίησης με συνεκβολή είναι μια διεργασία που οδηγεί στην παραγωγή συνεχών μορφών αποτελούμενων από περισσότερα στρώματα πολυμερών.

Υπάρχουν πολλές πορείες μορφοποίησης με συνεκβολή. Σε κάθε πορεία χρησιμοποιούνται τόσο εκβολείς όσο είναι και τα διαφορετικά πολυμερή που συνδυάζονται. Οι διαφορετικές πολυμερικές ροές τροφοδοτούν ένα σύστημα συνδυασμού των ροών. Σε πολλές περιπτώσεις, όταν ο λόγος των ξωδών δυο πολυμερών είναι στην περιοχή από 2:1 μέχρι 3:1, ο συνδυασμός των ροών γίνεται πριν τη μήτρα μορφοποίησης, όπως φαίνεται στο (Σχήμα 4.4.6.α).



Σχήμα 4.4.6.α Συνδυασμός ροών πολυμερών πριν τη μήτρα.

Σε άλλες περιπτώσεις τα υλικά προμορφώνονται χωριστά και συνδυάζονται μόλις πριν την έξοδο από τη μήτρα. (Σχήμα 4.4.6.β).



Σχήμα 4.4.6.β Συνδυασμός δυο ρευμάτων πολυμερών στη μήτρα.

Ένα από τα κυριότερα προβλήματα της συνεκβολής είναι η ρεολογική συμβατότητα των διάφορων τμημάτων πολυμερών και ο βαθμός συγκόλλησης μεταξύ διάφορων στρωμάτων. Τα ιξώδη των διάφορων ρηγμάτων πολυμερών μπορεί να διαφέρουν κατά τάξεις μεγέθους μεταξύ τους. Η απαίτηση για ρεολογική συμβατότητα επιβάλλει στον λόγο του ιξώδους δυο συνεκβαλομενών πολυμερών να κυμαίνεται, τυπικά μεταξύ 1:1,5 και 1:3. Όταν ο λόγος των ιξωδών είναι σημαντικά μικρότερος από 1:3 εμφανίζονται προβλήματα ανομοιομορφίας στη ροή κατά το συνδυασμό των διάφορων ρευμάτων, ιδιαίτερα όταν τα πάχη των ρευμάτων διαφορετικά.

Ο δε βαθμός συγκόλλησης εξαρτάται από το είδος των διαμοριακών δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ πολυμερών των διάφορων στρωμάτων. Γι αυτό και όμοια πολυμερή όπως HDPE και LDPE έχουν υψηλό βαθμό συγκόλλησης. Στο πλείστο των περιπτώσεων ο βαθμός συγκόλλησης δεν είναι επαρκής γι αυτό και επιβάλλεται συγκολλητικό στρώμα. Η χρήση των συγκολλητικών είναι αντιοικονομική γι αυτό και γίνεται προσπάθεια ώστε οι επιφάνειες των συνδυασμένων στρωμάτων να φέρουν της απαραίτητες ομάδες για την ανάπτυξη χημικών δεσμών και τη δημιουργία επιφανειακών σταυροδεσμών.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4**

### **Ελληνική Βιβλιογραφία**

- 1) Κ.ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΥ., "ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ", ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2000.
- 2) Α.Γ.ΑΝΤΡΕΟΠΟΥΛΟΣ , "ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ", ΑΘΗΝΑ 1996.
- 3) Ε.ΜΗΤΣΟΥΛΗΣ "ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ",ΑΘΗΝΑ 1995.
- 4) Ε.ΜΗΤΣΟΥΛΗΣ "ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ",ΑΘΗΝΑ 1994

### **Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία**

- 5) CAROL M.F.BARRY, STEPHEN A. ORROTH, Killare P.S., " PROCESSING OF THERMOPLASTICS", UNIVERCITY OF MASSACHUSETTS LOWELL, MASSACHUSETTS 2000, 19-77.

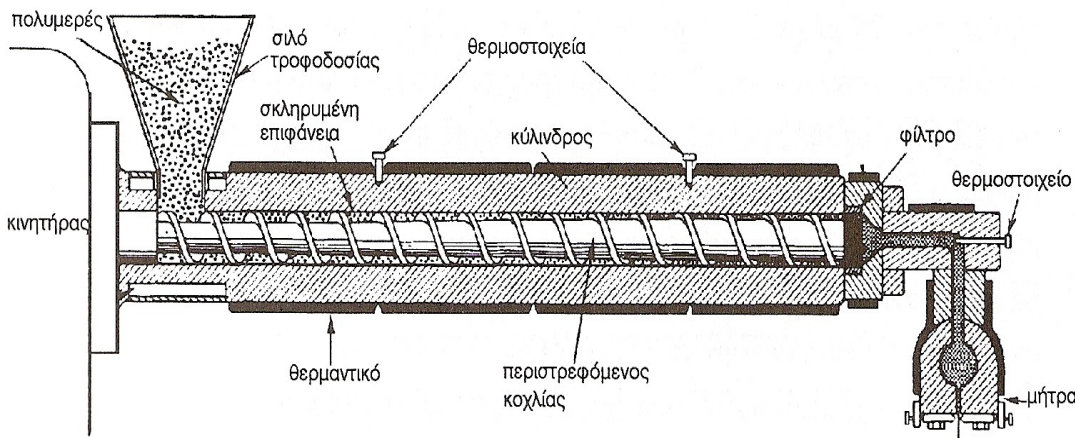
# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**

## **ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΚΒΟΛΗΣ**

## 5.1 ΜΟΝΟΚΟΧΛΙΟΣ ΕΚΒΟΛΕΑΣ

Ο μονοκόχλιος εκβολέας είναι μια διάταξη τήξης, ανάμιξης και προώθησης πολυμερούς μέσω μιας μήτρας μορφοποίησης, χρησιμοποιώντας έναν περιστρεφόμενο κοχλία μέσα σε ένα κύλινδρο. Σε ένα μονοκόχλιο εκβολέα διακρίνουμε τα εξής μέρη (Σχήμα 5.1.α ):

1. Το σύστημα μετάδοσης κίνησης
2. Το σύστημα μεταφοράς θερμότητας και έλεγχου θερμοκρασίας
3. Το κύριο σώμα .
4. Την μήτρα εκβολής .



Σχήμα 5.1.α Σχηματική παράσταση μονοκόχλιου εκβολέα.

Το σύστημα μετάδοσης κίνησης αποτελείται από ένα ηλεκτροκινητήρα οδήγησης και ένα μειωτήρα ή κιβώτιο ταχυτήτων για έλεγχο στροφών κοχλίας. Ο ηλεκτροκινητήρας οδήγησης πρέπει να είναι ικανός να στρέφει τον κοχλία, να ελαχιστοποιεί αν δυνατόν τις αυξομειώσεις στην ταχύτητα σε αυτόν επίσης να δίνει την δυνατότητα έλεγχου της ταχύτητας σε ένα συγκεκριμένο εύρος (συνήθως 50-150 r/min) και να διατηρεί τη ροπή στρέψης σταθερή.

Τρεις παράγοντες λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή του ηλεκτροκινητήρα :

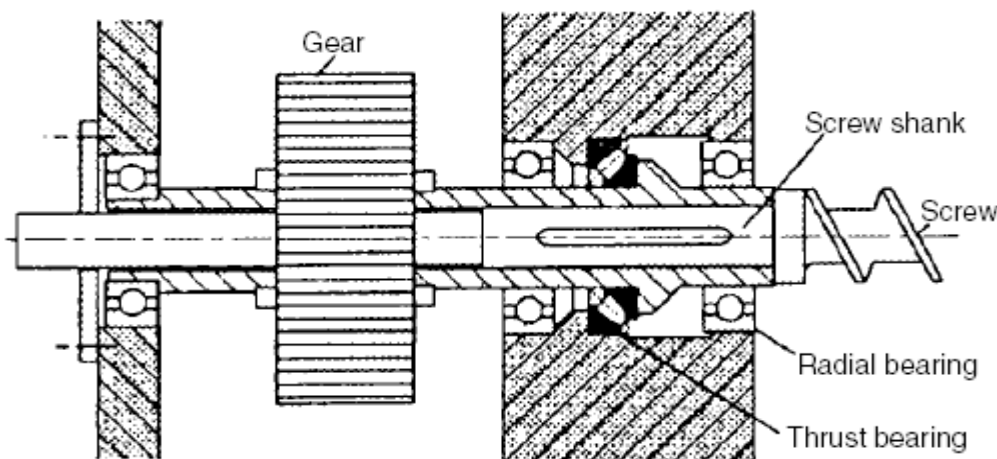
- a) Το εύρος μεταβολής (αποκλισης) της ταχύτητας μετάδοσης εισόδου. Σταθεροποίηση και μερικώς έλεγχος της απόκλισης αυτή μπορεί πραγματοποιηθεί με οδήγηση του ηλεκτροκινητήρα με τρεις τρόπους:
  1. Με ελεγκτή ανόρθωσης συνεχούς ρεύματος SCR(silicon control rectified).
  2. Με μεταβολή συχνότητας AC ρεύματος .
  3. Υδραυλικά.

Η πρώτη μέθοδος οδήγησης είναι αρκετά αξιόπιστη, και μπορεί να λειτουργήσει ικανοποιητικά σε μεγάλες ροπές εκκίνησης, μπορούν να επιτύχουν σταθεροποίηση της ροπής περιστροφής σε σχέση μετάδοσης 20:1, τέλος η συντήρησή τους είναι εύκολη αλλά μιας και έχουν ψήκτρες, περιορίζονται σε μη διαβρωτικά πολυμερή. Αντιθέτως ένας οδηγός με ρύθμιση συχνότητας AC έχει μεγαλύτερο εύρος ταχύτητας και έχουν μεγαλύτερο συντελεστή ισχύος σε μικρές ταχύτητες, και το σημαντικότερο δεν έχουν ψήκτρες.

- b) Η απουσία ή ύπαρξη ψηκτρών.
- c) Το κόστος.

Οι υψηλής ταχύτητας ηλεκτροκινητήρες εμπλέκονται με τους χαμηλής ταχύτητας κοχλίες μέσω ωστικού εδράνου κύλισης και μειωτήρα ή κιβώτιου ταχυτήτων με τυπικές σχέσεις μεταδόσεις 15:1 και 20:1. Συνήθως οι ελικώσεις των γραναζιών είναι ελικοειδούς μορφής και σε παλαιότερες διατάξεις ελικοειδής οδοντωτός τροχός ασύμπτωτων αξόνων, η λίπανσης είναι βεβιασμένη με εξωτερική αντλία λιπάνσεως και στις εγκαταστάσεις μεγάλης ισχύος υπάρχει και υδρόψυκτο ψυγείο ελαίου.

Ιδιαίτερη σημασίας στο τμήμα μετάδοσης κίνησης είναι το ωστικό τριβέας κύλισης. όπως φαίνεται και στο (Σχήμα 5.1.β), το ωστικό έδρανο κύλισης εδράζει τον κοχλία και παράλληλα τον εμπλέκει με το σύστημα μετάδοσης κίνησης με οδοντωτούς τροχούς.



Σχήμα 5.1.β Ωστικός τριβέας κύλισης συμπλοκής κοχλία κιβώτιου.

Ο αντίστοιχος τριβέας λειτουργεί κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Κύριος παράγοντας επιλογής ενός εδράνου είναι η απαίτηση να έχουν ενεργή διάρκεια ζωής κατά 10 χρόνια επιπλέον του ενεργού κύκλου ζωής του εκβολέα. Ο ενεργός κύκλος ζωής αυτού καθορίζεται από την ονομαστική τυποποιημένη διάρκεια ζωής B-10, που είναι ο αριθμός εκατομμυρίων στροφών, για το οποίο το 10 % ενός μεγάλου πλήθους εδράνων του ίδιου είδους και τον ίδιων διαστάσεων εμφανίζουν σημεία κόπωσης όταν αυτά λειτουργούν σε κανονικές συνθήκες φορτίσεως. Αν πίεση λειτουργία και η ταχύτητα κοχλία είναι μεγαλύτερη αυτή της B-10 τυποποίησης τότε η διάρκεια ζωής είναι μικρότερη. Η νέα διάρκεια ζωής εκτιμάται από τον τύπο που ακολουθεί που δίνει κατά κάποιο τρόπο το μέγεθος του ενός συντελεστή λειτουργίας σε νέες συνθήκες λειτουργίας:

$$B-10(P, N) = B-10_{std} \left( \frac{N_{std}}{N} \right) \left( \frac{P_{std}}{P} \right)^K$$

Όπου:

N = Ταχύτητα περιστροφής κοχλία σε rpm.

P = Πίεση κατεργασίας.

std = Πρότυπο τυποποιημένο.

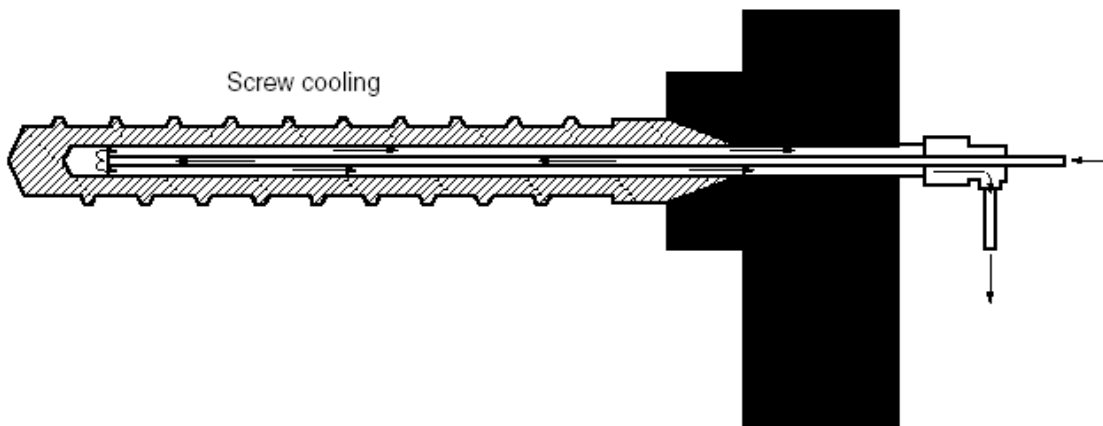
K = Συντελεστής υλικού εδράνου.

Το σύστημα μεταφοράς θερμότητας και έλεγχου αποτελείται από ένα αριθμό (συνήθως 3-5 ) θερμαντικών στοιχείων, ένα αριθμό ψυκτικών στοιχείων (συνήθως ανεμιστήρων), ένα σύστημα ψύξης της περιοχής τροφοδοσίας και ίσως και του κοχλία (Σχήμα 5.1.γ) και ένα αριθμό θερμοστοιχείων.

Η θέρμανση του σώματος μπορεί να επιτυγχάνεται με ηλεκτρικές αντιστάσεις ή επαγωγικό ρεύμα, είναι δυνατόν όμως να θερμαίνεται και μέσω κελύφους όπου κυκλοφορεί λαδί ή άλλο θερμαντικό ρευστό. Η ηλεκτρική θέρμανση έχει τα πλεονεκτήματα της:

- Γρήγορη απόκριση.
- Παρέχει θερμοκρασιακό έλεγχο κατά ζώνες.

- Δεν έχει περιορισμούς ως προς το ύψος της επιθυμητής θερμοκρασίας όπως συμβαίνει με τα θερμαντικά ρευστά.
- Επιπλέον, τα ηλεκτρικά στοιχεία θέρμανσης μπορούν να κατασκευαστούν σε μεγάλη ποικιλία μεγεθών, σχημάτων και ηλεκτρικής ισχύος.



Σχήμα 5.1.γ Σύστημα ψύξης κοχλίας.

Τέλος τα θερμοστοιχεία είναι συνδεδεμένα με τους ρυθμιστές θερμοκρασίας, οι οποίοι ενεργοποιούν τα θερμαντικά και τα ψυκτικά στοιχεία ώστε να διατηρηθεί το επιθυμητό προφίλ θερμοκρασιών στον εκβολέα.

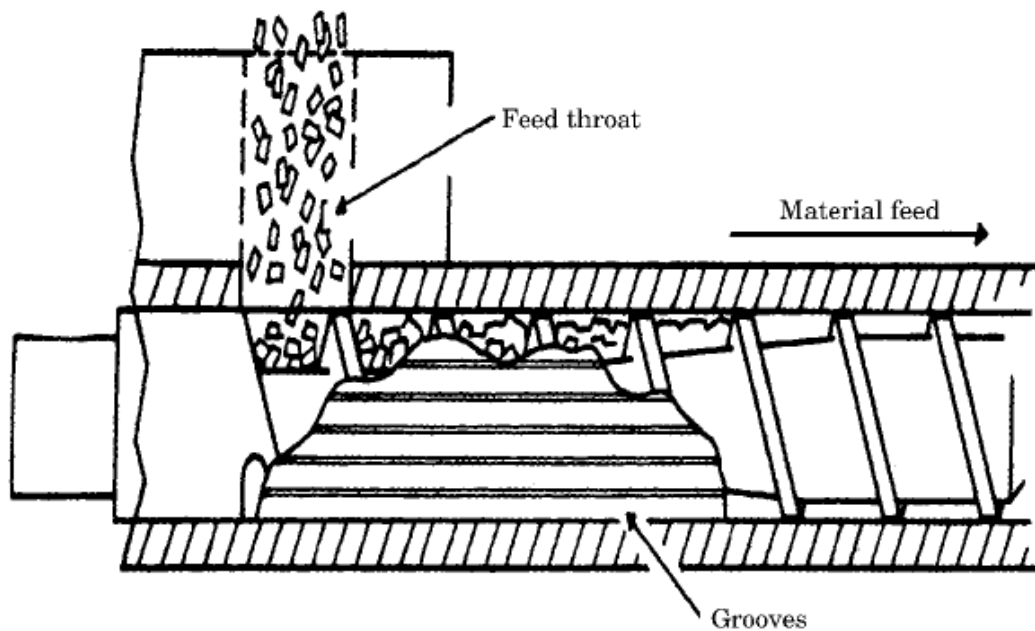
Το κύριο σώμα του εκβολέα αποτελείται από τον **κύλινδρο** και τον **κοχλία**. Ο κύλινδρος περιβάλλει τον κοχλία και η μια άκρη του συνδέεται με τον ηλεκτροκινητήρα και στη άλλη η διάταξη της μήτρας.

Ο κύλινδρος είναι μια διάταξη η οποία περιβάλλει τον κοχλία. Ένα άκρο συνδέεται στη χοάνη τροφοδοσίας και το άλλο στο προσαρμογέα της μήτρας. Δεδομένου ότι οι κύλινδροι εκβολεών, πρέπει να αντέχουν πιέσεις μέχρι και 70 Μρ κατασκευάζονται από τυποποιημένο ανοξείδωτο χάλυβα, με ειδικές απαιτήσεις για χρήση σε διαβρωτικά πολυμερή.

Στους κυλίνδρους τυπική αναλογία L/D είναι 24/1 - 30/1, μπορούν δε να είναι και μακρύτερη επιφέροντας αυξημένη παροχή υλικού. Φυσικά μεγαλύτερου μήκους κοχλίες απαιτούν μεγαλύτερα συστήματα οδήγησης και παρουσιάζουν τάση για απώλεια ευθυγράμμισης. Το διάκενο μεταξύ κοχλία-κύλινδρου είναι τυπικά 0,08-0,13 mm. Για να περιοριστεί η φθορά κυλίνδρου η εσωτερική επιφάνεια ενισχύεται με μεθόδους σκλήρυνσης όπως επιφανειακή βαφή, προσθήκη κραμματικών συστατικών. Το αποτέλεσμα είναι η αύξηση της σκληρότητας εις βάρος της αντοχής σε διάβρωση.

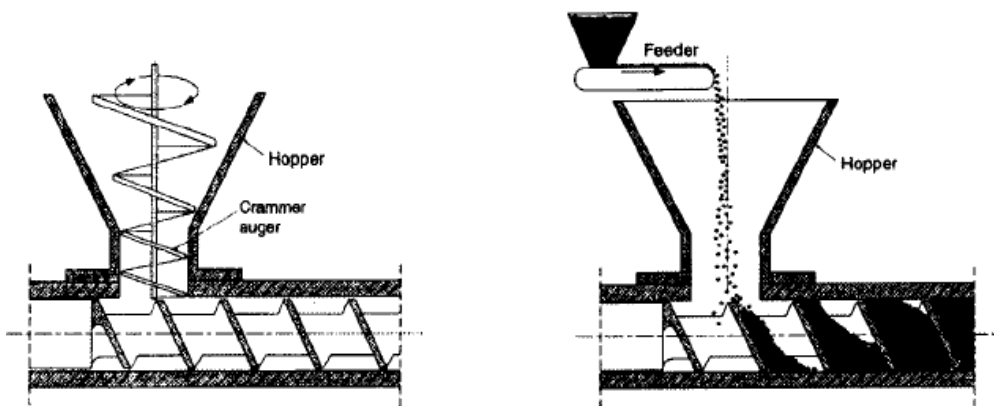
Γίνεται προσπάθεια ώστε η εσωτερική επιφάνεια να είναι λεία και στιλπνή, αλλά υπάρχει το ενδεχόμενο διατάξεων όπου τουλάχιστον στη ζώνη τροφοδοσίας η εσωτερική επιφάνεια κυλίνδρου εκβολέα φέρει οριζόντιες αυλακώσεις. Το βάθος της αυλάκωσης είναι συνήθως μεγαλύτερου του ενεργού μήκους του λαιμού τροφοδοσίας και σταδιακά ελαττώνεται σε σχέση με την αξονική απόσταση. Οι αυλακώσεις έχουν σαν αποτέλεσμα της αύξηση των τριβών, τάσεων φόρτισης και πίεσης, επιφέρουν δε βελτίωση στη ποιότητα του υλικού εξόδου.(Σχήμα 5.1.δ).





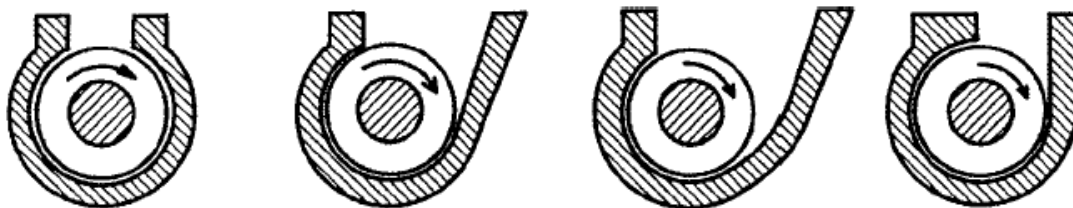
Σχήμα 5.1.δ Εκβολές με εσωτερική αυλάκωση

Ο κοχλίας με τη βοήθεια του ηλεκτροκινητήρα, περιστρέφεται αξονικά μέσα στο κύλινδρο προωθώντας το προϊόν που είναι σε μορφή κόκκων ή σκόνης και τροφοδοτείται από τη χοάνη τροφοδοσίας, το οποίο είναι ξεχωριστό τμήμα του κυλίνδρου. Ανάλογα με τη φύση και τη κοκκομετρία του τροφοδοτούμενου πλαστικού έχουμε και διαφορετικούς τύπους χοανών τροφοδοσίας, γεωμετρίας κωνικού, πυραμοειδούς. Επιπλέον για διευκόλυνση της ξηρής ροής του υλικού χωρίς ασυνέχειες στη τροφοδοσία υπάρχουν χοάνες που έχουν ενσωματωμένους μιλίσκους γραμμικούς, σπειροειδείς (Σχήμα 5.1.ε). Μερικοί δε κατασκευαστές για την αποφυγή ύπαρξης μπλοκαρίσματος ειδικά στη βάση χοάνης έχουν ενσωματώσει σύστημα περιοδικών δονήσεων.



Σχήμα 5.1.ε Χοάνες τροφοδοσίας με σύστημα σπειροειδούς και γραμμικού μιλίσκου.

Τέλος η γεωμετρία του σημείου ένωσης βάσης χοάνης με την είσοδο στο κύλινδρο διαμορφώνεται ανάλογα με το είδος του υλικού τροφοδοσίας. (Σχήμα 5.1.στ).



Σχήμα 5.1.στ Είδη εισόδων τροφοδοσίας .

Το υλικό κατά τη διαδρομή του προς την έξοδο, τήκεται, συμπιέζεται και τελικά εξέρχεται μέσω της μήτρας εκβολής. Η τήξη συντελείται τόσο με τη μεταφορά θερμότητας από τα θερμαντικά στοιχεία όσο και με τη διάτμηση που προκαλεί η κίνηση του κοχλία. Η συμπίεση οφείλεται στη προοδευτική μείωση του βάθους της αύλακας του κοχλία κατά μήκος του εκβολές. Έτσι ο βαθμός συμπίεσης του εμβολέα είναι :

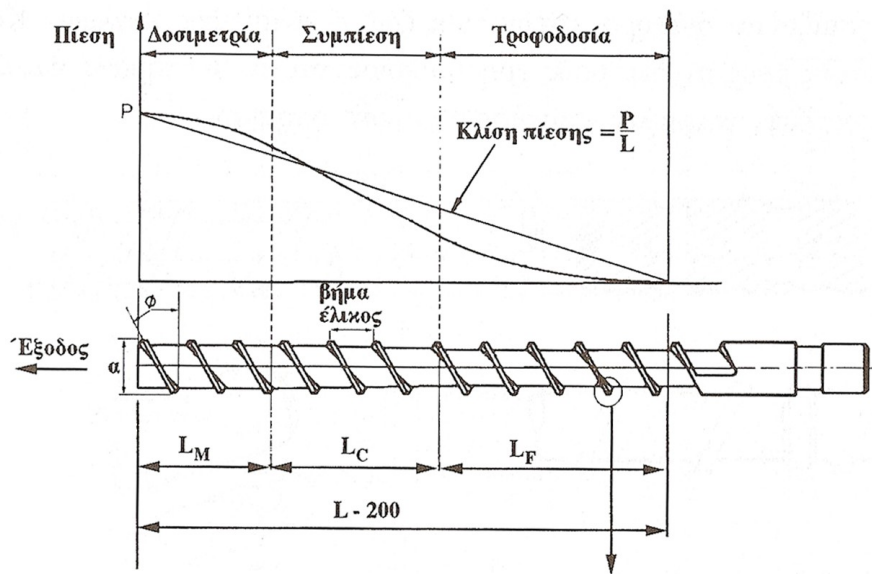
$$CR = \frac{V_{\text{ΠΡΩΤΗΣ ΑΥΛΑΚΑΣ}}}{V_{\text{ΤΕΛΕΥΤΑΙΑΣ ΑΥΛΑΚΑΣ}}} = \frac{H_{\text{ΠΡΩΤΗΣ ΑΥΛΑΚΑΣ}}}{H_{\text{ΤΕΛΕΥΤΑΙΑΣ ΑΥΛΑΚΑΣ}}}$$

Οι μικροί βαθμοί συμπίεσης έχουν σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση κενών στη συνέχεια ξηρής ροής, με αποτέλεσμα το τήγμα να φέρει φυσαλίδες αερα. Ενώ οι μεγάλοι βαθμοί συμπίεσης παρέχουν αρκετό πολυμερές στην ζώνη δοσιμετρίας. Γι αυτό τυπικοί κοχλίες έχουν βαθμό συμπίεσης 1:5:1 μέχρι 4:5:1.

Το μήκος ενός κοχλία συνηθίζεται να αναφέρεται ως ο λόγος των διαμέτρων του ή με το διαστατό L/D, όπου L το μήκος του κοχλία και D η διάμετρος του. Για τα θερμοπλαστικά ο λόγος L/D κυμαίνεται συνήθως από 20-32 ενώ για τα ελαστομερή 4-7. Η διάμετρος του κοχλία ποικίλει με τιμές κάτω των 20 mm στους εργαστηριακούς εκβολείς ενώ στους βιομηχανικούς εκβολείς η διάμετρος μπορεί να φτάσει και τα 750 mm. Γενικά όσο αυξάνει το μήκος του κοχλία τόσο αυξάνει και η απόδοση της εγκατάστασης ανά μονάδα καταναλισκόμενης ισχύος καθώς και η ομοιομορφία του τήγματος και η ακρίβεια των διαστάσεων του εξερχόμενου προϊόντος.

Στο κοχλία διακρίνουμε τρεις ζώνες (Σχήμα 5.1.η ), φαίνεται και η μεταβολή της πίεσης κατά μήκος του κοχλία εκβολέα):

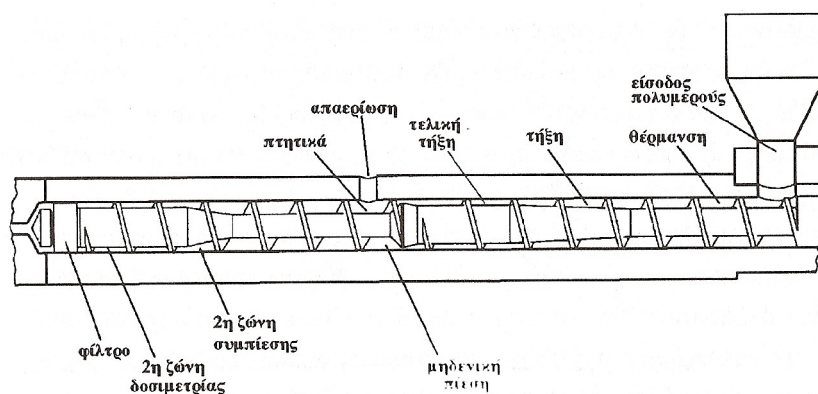
1. **Την ζώνη τροφοδοσία ή προώθησης του τήγματος.** Συνίσταται στην προθέρμανση και στη μεταφορά του στην επόμενη ζώνη. Ο σχεδιασμός αυτού του τμήματος του κοχλία είναι σημαντικό δεδομένου ότι το πόσο του υλικού που φτάνει στη ζώνη δοσιμετρίας, θα πρέπει να είναι αρκετό ώστε να μην υπάρχουν κενές περιοχές στη ζώνη, όχι όμως τόσο πολύ ώστε να υπερφορτώνεται η ζώνη.
2. **Την ζώνη συμπίεσης με μεταφορά στέρεων και τήξη.** Εδώ το βάθος της αύλακας του κοχλία μειώνεται βαθμιαία προς την κατεύθυνση εξόδου. Η συμπίεση έχει δε διπλό ρόλο αφ' ενός να εξαναγκάσει τον συμπαρασυρθέντα αέρα μεταξύ των κόκκων να εξέλθει από το άνοιγμα τροφοδοσίας και αφ' ετέρου να βελτιώσει τη μεταφορά θερμότητας με την μείωση πάχους υλικού.
3. **Την ζώνη δοσιμετρίας.** Το βάθος της αύλακας του κοχλία είναι πάλι σταθερό αλλά πολύ μικρότερο από το αντίστοιχο βάθος στη ζώνη τροφοδοσίας. Εδώ το τήγμα ομοιογενοποιείται έτσι ώστε με ομοιόμορφη σύσταση, θερμοκρασία και πίεση, να οδηγείται με σταθερή παροχή προς τη μήτρα.



Σχήμα 5.1.η. Τυπικές ζώνες ενός κοχλία εκβολές.

Επίσης ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος εναλλακτικός σχεδιασμός του εκβολέα είναι αυτός με διάταξη απαέρωσης τήγματος πριν την εξώθηση στη μήτρα. Η ανάγκη για απαερίωση είναι ιδιαίτερα μεγάλη στην περίπτωση των υγροσκοπικών πολυμερών. Τα πολυμερή αυτά προσροφούν εύκολα υγρασία από τον ατμοσφαιρικό αέρα και αν δεν ληφθεί πρόνοια για απαερίωση, το προϊόν της εκβολής θα είναι κακής ποιότητας, καθώς εγκλωβισμένοι υδρατμοί, μετά την έξοδο από τη μήτρα, θα διογκώσουν το προϊόν καθιστώντας το πορώδες ή ακόμη και αφροπλαστικό. Φυσικά μια άλλη όχι όμως αποδοτική δυνατότητα είναι η προξήρανση του πολυμερούς .

Όπως φαίνεται στο (Σχήμα 5.1.θ), ο απαεριωμένος εκβολέας αποτελείται από δυο βαθμίδες, οι οποίες διαχωρίζονται από την περιοχή απαερίωσης

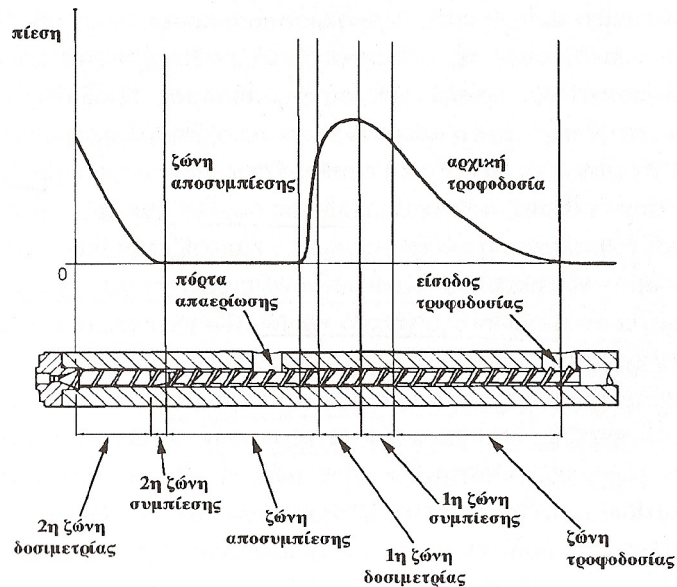


Σχήμα 5.1.θ Μονοκόχλιος εκβολέας με ζώνη απαερίωσης .

Στη περίπτωση αυτή ο κοχλίας έχει μεγαλύτερο μήκος και **ζώνη αποσυμπίεσης** (Σχήμα 5.1.ι). Η πρώτη βαθμίδα είναι παρόμοια με τον συνηθισμένο εκβολέα και το τροφοδοτούμενο υλικό παραλαμβάνεται από τη ζώνη τροφοδοσίας, τήκεται, συμπιέζεται και ομοιογενοποιείται κατά τον συνηθισμένο τρόπο. Στη συνέχεια, η πίεση του τήγματος μειώνεται στην ατμοσφαιρική πίεση ή και σε ακόμη μικρότερη με την βοήθεια αντλίας κενού στη ζώνη αποσυμπίεσης. Η αποσυμπίεση αυτή επιτρέπει τη διαφυγή των πτητικών

απαερίων μέσω ειδικής πόρτα απαερίωσης του κυλίνδρου. Στο σημείο αυτό το τήγμα έχει μια υψηλή θερμοκρασία 250 °C, η τάση ατμών του νερού σε

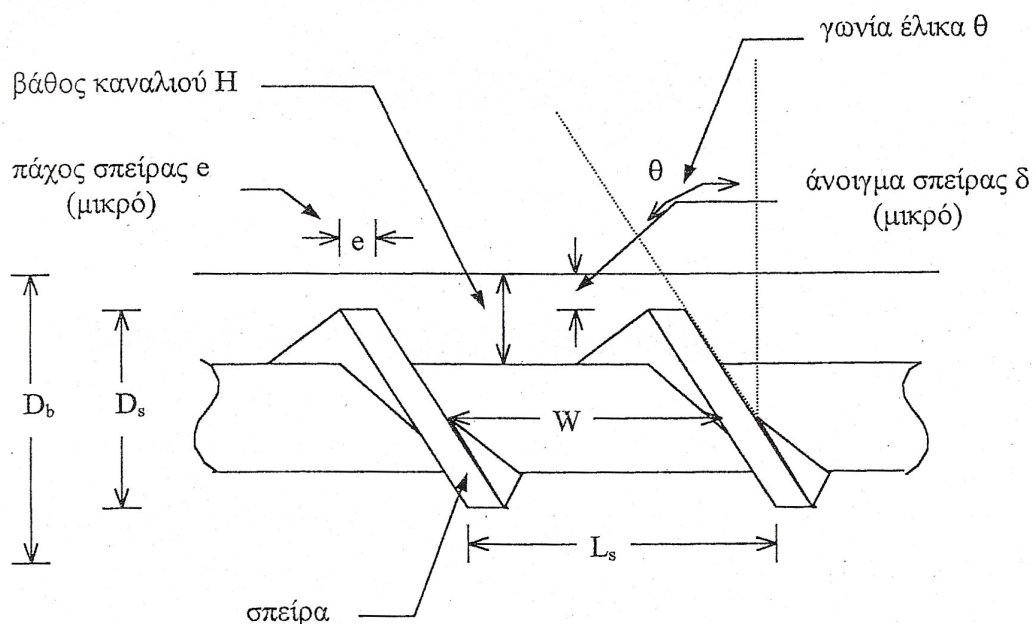
τέτοια θερμοκρασία ξεπερνά τα 40 bar. Μετά το απαεριωμένο τήγμα οδεύει προς τη δεύτερη βαθμίδα, όπου υπάρχει μια δεύτερη ζώνη συμπίεσης, η οποία εμποδίζει τον εγκλωβισμό απαερίων.



Σχήμα 5.1.1 Οι τυπικές ζώνες σε ένα απαεριούμενο εκβολέα.

## 5.1.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΟΧΛΙΩΤΟΥ ΕΚΒΟΛΕΑ

Οι διαστάσεις του κοχλία σημειώνονται στο (Σχήμα 5.1.1.α). Για την ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου ροής χρειάζεται νοητά το κανάλι που δημιουργεί η αύλακα να το μετατρέψουμε σε κανάλι μεταξύ δυο επιπέδων πλακών.



Σχήμα 5.1.1.α Γεωμετρικά χαρακτηριστικά κοχλία

$\theta$  = Η γωνία που σχηματίζει η ελίκωση με ένα άξονα κάθετο προς τον κοχλία.  
 $t$  = Το διάστημα κατά το οποίο προχωρεί η ελίκωση σε μια πλήρη περιστροφή ονομάζεται βήμα.

$\delta$  = Το διάκενο μεταξύ πέλματος και σώματος.

$e$  = Το πλάτος πέλματος .

$D$  = Διάμετρος σώματος.

$D_s$  = Διάμετρος κοχλία (στο χείλος της σπείρας)

$D_b$  = Διάμετρος κυλίνδρου=  $D_s + 2\delta$

$L_s$  = Βήμα κοχλία ( $L_s = \pi D_s \tan\theta$ )

$W$  = Πλάτος καναλιού ( $W = L_s \cos\theta - e = \pi D_s \tan\theta \cos\theta$ ).

Συχνά :  $L_s = D_s$  ο επονομαζόμενος **κοχλίας τετράγωνου βήματος**. Τότε  $\theta = 17,65^\circ$  ( $\tan\theta = 1/\pi$ ). Θα θεωρήσουμε αμελητέο το άνοιγμα της σπείρας  $\delta$  ώστε να υποθέσουμε  $D_b = D_s = D$ .

Ο κύλινδρος (barrel) περιστρέφεται με  $V_b = \pi DN$ , όπου  $N$  η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του κοχλία.

## 5.2 ΤΥΠΟΙ ΡΟΩΝ ΚΟΧΛΙΩΤΟΥ ΕΚΒΟΛΕΑ

Στη χημική μηχανική συναντούνται δυο τύποι ιδανικής ροής, την εμβολική ροή και τη ροή πλήρους ανάμιξης. Στους κοχλιωτούς εκβολείς κατεργασίας θερμοπλαστικών, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του εξοπλισμού σχεδιάζονται ώστε να προσεγγίζεται το πρώτο είδος ροής. Όμως ο πραγματικός εξοπλισμός πάντα αποκλίνει από το ιδανικό πρότυπο ροής. Γενικά δυο συσχετιζόμενοι παράγοντες μεταξύ τους περιγράφουν το είδος μιας μη ιδανικής ροής :

- Η τάση του υλικού να συσσωματώνεται και έτσι μια ομάδα μορίων να κινείται ως ένα σωματίδιο ρευστού
- Το πόσο αργά ή ωρίς γίνεται η ανάμιξη των συστατικών του εισερχόμενου ρεύματος.

### 5.2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΕΜΒΟΛΙΚΗΣ ΙΔΑΝΙΚΗΣ ΡΟΗΣ (ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ)

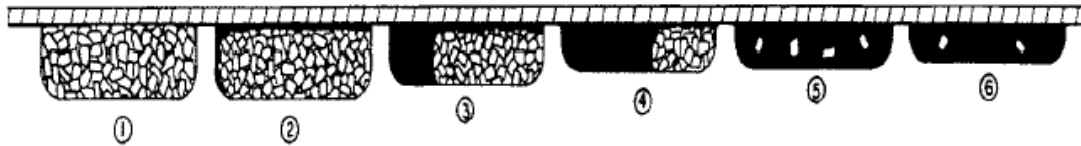
Η συμπιεσμένη κλίνη στέρεων κόκκων θεωρείται ότι ρέει προς τα κάτω μέσα στο κανάλι του κοχλία με εμβολική ροή (1). Η αύξηση της πίεσης που καθορίζεται από την ισορροπία των εξασκουμένων δυνάμεων και ροπών, και εκφράζεται μέσα από τη σχέση (5.2.1.1):

$$P = P_o \exp(\text{const } f_b - \text{const } f_s) Z_b \quad (5.2.1.1)$$

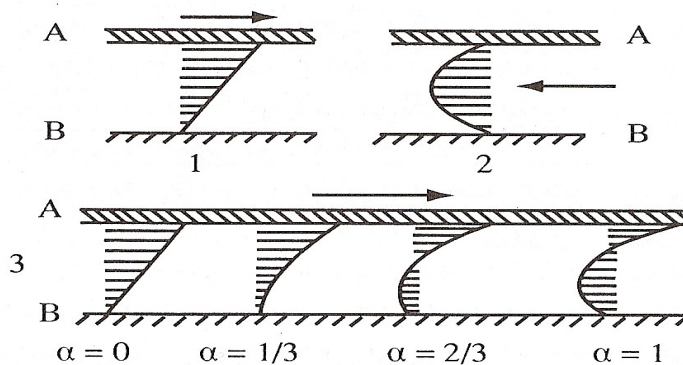
Όπου  $f_b$  και  $f_s$  συντελεστές τριβής κλίνης στέρεων στο κύλινδρο και στον κοχλία, αντίστοιχα, και  $Z_b$  είναι η απόσταση στην προς τα πάνω κατεύθυνση μετρημένη στην επιφάνεια του κυλίνδρου. Ο συντελεστής  $f_b$  πρέπει μεγαλύτερος  $f_s$  για να επέλθει προς τα εμπρός κίνηση. Η θερμότητα που εκλύεται από την τριβή και τη διάχυση θερμότητας δια αγωγής από τα τοιχώματα του κυλίνδρου έχει σαν αποτέλεσμα την άνοδο της θερμοκρασίας, οδηγώντας σε τήξη ακολουθώντας τον εξής μηχανισμό.

Αρχικά σχηματίζεται ένα λεπτό υμένιο τήγματος (2) καθώς οι κόκκοι του πλαστικού έρχονται σε επαφή με τη θερμή επιφάνεια κυλίνδρου. Καθώς ο κοχλίας περιστρέφεται "σκουπίζει" το υμένιο αναγκάζοντας το να κινηθεί προς τον άξονα του κοχλία και πάλι προς το κύλινδρο. Με την συνεχιζόμενη περιστροφή του ο κοχλίας συμπαρασύρει και νέο τήγμα δημιουργώντας έτσι μια "δεξαμενή" τήγματος στο

πίσω μέρος (3), μέσα στην οποία πέφτουν και τήκονται ολοένα και περισσότεροι από τους συμπαρασυρόμενους στέρεους κόκκους (4), όταν το πλαστικό φτάσει στη ζώνη δοσιμετρίας είναι πλέον τήγμα (5,6).

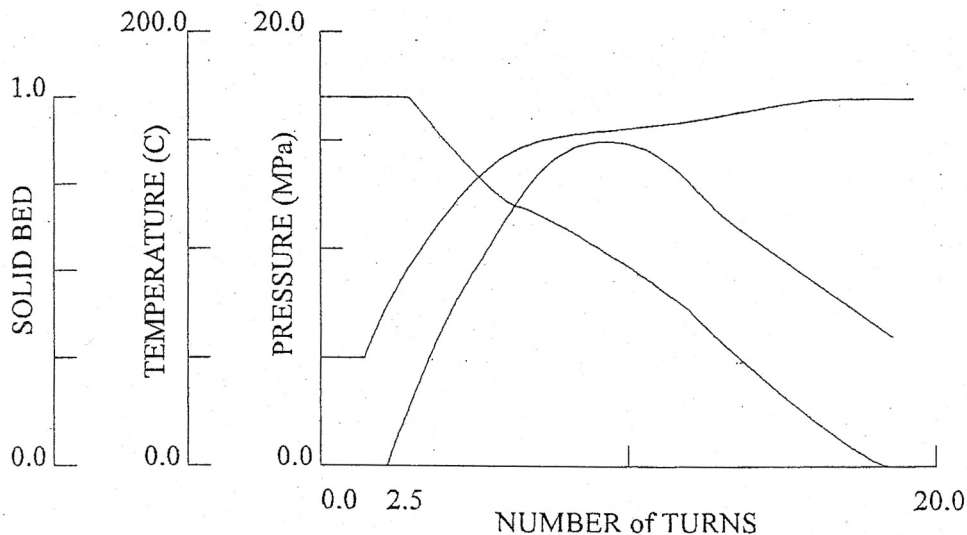


Το παραπάνω μοντέλο τήξης προτάθηκε το 60' από τον Tadmor. Η εξώθηση του υλικού από τον εκβολέα είναι επομένως το αποτέλεσμα μιας ροής λόγω οπισθέλκουσας (drag flow), που οφείλεται σε μια συνδυασμένη αλληλεπίδραση του περιστρεφόμενου κοχλία και κυλίνδρου. Η ροή αυτή είναι ισοδύναμη με την γνωστή ροή ενός ιξώδους ρευστού μεταξύ δυο επιπέδων πλακών A και B, εκ των οποίων η B είναι ακίνητη και η A κινείται παράλληλα προς τη B (Σχήμα 5.2.1.α). Επειδή όμως στη περιοχή της εξόδου του εκβολέα επικρατεί υψηλή πίεση, η πίεση αυτή δημιουργεί μια ροή με αντίθετη κατεύθυνση λόγω οπισθέλκουσας. Η πραγματική ροή μέσα στον είναι συνδυασμός των δυο αυτών ροών μαζί με την ροή ρευστού από τα διάκενα σπειρώματος του κοχλία και κυλίνδρου.



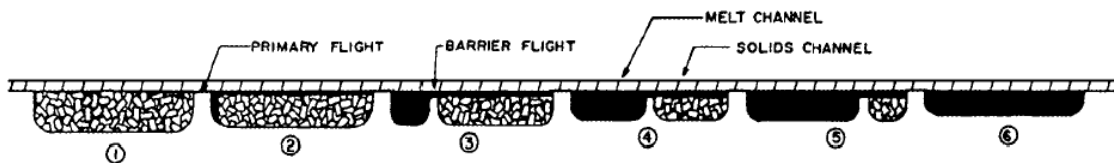
Σχήμα 5.2.1.α Ροή στον εκβολέα

Η περιγραφή της πραγματικής ροής είναι δύσκολη και γίνεται χρήση αριθμητικών μεθόδων, και σήμερα υπάρχουν στην αγορά διάφορα πακέτα λογισμικού για το σκοπό αυτό, όπως το EXTRUCAD. Αυτά τα πακέτα προλέγουν την πίεση, θερμοκρασία και τη μεταβολή της κλίνης στέρεων, όπως φαίνεται στο (Σχήμα 5.2.1.β).



Σχήμα 5.2.1.β Πίεση, θερμοκρασία και τη μεταβολή της κλίνης στέρεων συνάρτηση ταχύτητας περιστροφής.

Επίσης πρόσφατα έχει υπάρξει μεγάλο ενδιαφέρον για τους **κοχλίες φραγμού** διπλής σπείρας. Το οποίο δίνει ένα μοντέλο τήξης διαφορετικό καθότι η κλίνη των στέρεων και το τήγμα διαχωρίζονται από τη σπείρα φραγμού. Όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Οι πρώτοι κοχλίες φραγμού χρησιμοποιήθηκαν από την εταιρία Uniroyal για καουτσούκ, και λειτούργησαν με την αρχή συνεχούς μείωσης του πλάτους των στέρεων. Η λειτουργία αυτή οδηγεί σε αυξημένη παροχή τήγματος και καλύτερη ποιότητα, αλλά και σε πρόβλημα ευσταθείας, επειδή η κλίνη συμπιεσμένων στέρεων αντιστέκεται στη μείωση του πλάτους της.

## 5.2.2 ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΜΒΟΛΙΚΗΣ ΡΟΗΣ

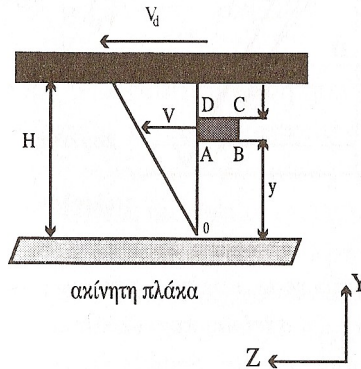
Οι περισσότερες εξισώσεις σχεδιασμού για κοχλιωτούς εκβολείς βασίζονται στην **απλοποιημένη θεωρία ροής** ότι δηλαδή:

- 1) Η ροή είναι στρωτή και ισοθερμοκρασιακή.
- 2) Το ρευστό προσφύεται στο τοίχωμα.
- 3) Το ρευστό είναι νευτωνικό και ασυμπίεστο.
- 4) Η ροή είναι πλήρως αναπτυγμένη.
- 5) Δεν υπάρχει ροή προς τους άξονες  $\chi, \psi$  δηλαδή  $v_x = v_\psi = 0$ .

Στα πλαίσια της ισοδυναμικής ρευστοδυναμικής ανάλυσης, εξετάζεται η συμβολή των ροών λόγω οπισθέλκουσας, λόγω πίεσης και λόγω διαρροών, ώστε να καταλήξουμε στην σύνθεση της ογκομετρικής παροχής ενός σωματιδίου ρευστού, που αρχίζει την πορεία του στην αρχή της ζώνης τροφοδοσίας ( $z=0$ ). Αυτό γίνεται γιατί η πλήρη μαθηματική περιγραφή της τροχιάς του είναι εξαιρετικά δύσκολη και επίπονη διαδικασία, η οποία δεν είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής της κοχλιωτής αντλίας.

Ροή λόγω οπισθέλκουσας:

Θεωρούμε τη ροή ρευστού ανάμεσα σε δυο παράλληλες πλάκες, σε απόσταση  $H$  μεταξύ τους, με την πάνω πλάκα ισοταχώς κινούμενη με ταχύτητα  $V_d$  όπως στο (Σχήμα 5.2.2.α)



Σχήμα 5.2.2.α Ροή λόγω οπισθέλκουσας .

Το στοιχείο ABCD του ρευστού μας, έχει όγκο  $d\chi = \psi dz$  και κινείται με ταχύτητα  $v_z(y)$ , η οποία δίνεται από τη σχέση (5.3.2.1) που ακολουθεί υποθέτοντας γραμμική κλίση της ταχύτητας.

$$\mathbf{v}_d(\psi) = \mathbf{v}_d \frac{\psi}{H} = \begin{pmatrix} \beta z \\ \beta t \end{pmatrix} \quad (5.3.2.1)$$

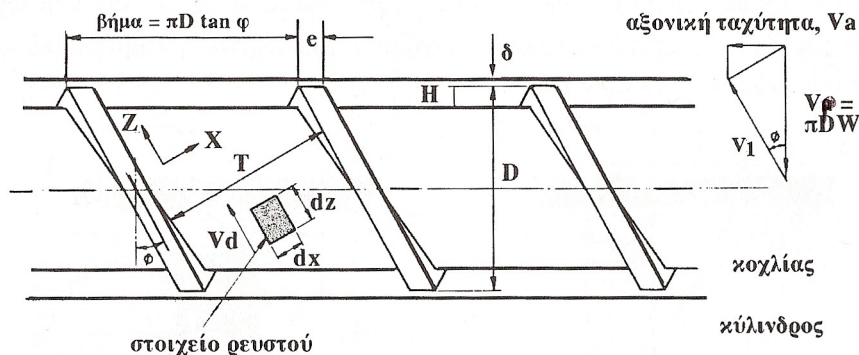
Η ογκομετρική παροχή για το στοιχειώδη όγκο είναι :

$$dQ = \frac{d\chi \, d\psi \, dz}{dt} = \mathbf{v}_d(\psi) \cdot d\chi \cdot \mathbf{1} \quad (5.3.2.2)$$

Συνδυάζοντας τις δυο παραπάνω σχέσεις και ολοκληρώνοντας καθ'όλο το ύψος  $H$  και το πλάτος  $T$  της αύλακος, παίρνουμε για την ολική ογκομετρική παροχή λόγω οπισθέλκουσας (5.2.2.3):

$$Q_d = \int_0^H \int_0^T \frac{\mathbf{v}_d \cdot \psi}{H} \beta x \beta \psi = \frac{1}{2} \mathbf{v}_d \cdot T H \quad (5.3.2.3)$$

Η κατάσταση αυτή μπορεί να συγκριθεί με την κατάσταση στον εκβολέα, όπου το ρευστό σύρεται κατά μήκος του λόγω της σχετικής κίνησης του κοχλίου και του κυλίνδρου. Η αντιστοιχία γίνεται καθαρότερη αν συγκρίνουμε με το (Σχήμα 5.2.2.β), όπου φαίνεται η θέση του στοιχείου του ρευστού μας, καθώς και τα υπόλοιπα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του συστήματος. Η εξίσωση της παροχής θα μπορούσε να τροποποιηθεί για να εκφραστεί με όρους των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του εκβολέα.



Σχήμα 5.2.2.β. Ροή ρευστού στη γεωμετρία κοχλίας.

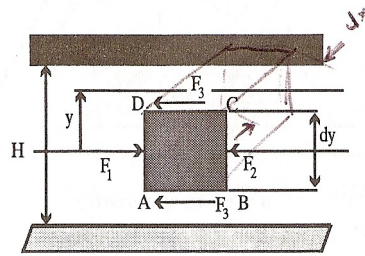


Γνωρίζοντας ότι για  $\omega$  γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του κοχλίου, η σχετική ως προς τον κύλινδρο ταχύτητα του πυθμένα της αύλακος,  $V_p = \pi D \omega$ , τότε η συνιστώσα της ταχύτητας κατά τη γωνία της αύλακος του κοχλίου δίδεται από τη σχέση :  $V_d = V_p \cos\varphi = \pi D \omega \cos\varphi$ . Το δε πλάτος της αύλακος μπορεί αν εκφραστεί σαν συνάρτηση του βήματος της άλικος ή της γωνίας της έλικος ως εξής :  $T = (\pi D \tan\varphi - e) \cos\varphi$ . Συνδυάζοντας τα παραπάνω με την εξίσωση της ογκομετρικής παροχής στο τέλος παίρνω:

$$Q_d = \frac{1}{2} (\pi D \tan\varphi - e) (\pi D \omega \cos^2 \varphi) H = \frac{1}{2} \pi^2 D^2 \omega H \sin\varphi \cos\varphi$$

### Ροή λόγω πίεσης:

Θεωρώντας το στοιχείο ρευστού (Σχήμα 5.2.2.γ) όπου λόγω της προβλεπόμενης συμμετρίας του πεδίου ροής και για τη διευκόλυνση, θέτουμε το 0 του κατακόρυφου άξονα των  $\psi$  στη γραμμή που διέρχεται από το κέντρο του σχήματος σε απόσταση  $H/2$  από τη κάτω πλάκα.



Σχήμα 5.2.2.γ

Στο στοιχείο αυτό ασκούνται οι εξής δυνάμεις :

$$F_1 = \left( P + \frac{\partial P}{\partial z} dx \right) (2 dy)$$

$$F_2 = P dx (2 dy) \quad (5.3.2.4)$$

$$F_3 = d_\tau dx dz$$

όπου  $P$  η υδροστατική πίεση (μειούμενη από αριστερά προς τα δεξιά) και  $d_\tau$  η διατμητική τάση που ασκείται στο στοιχείο λόγω του ιξώδους του. Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης η συνιστάμενη αυτών των δυνάμεων θα είναι 0 (αλλιώς θα είχαμε επιτάχυνση του στοιχείου του ρευστού), δηλαδή:

$$F_1 = F_2 + 2F_3.$$

Θεωρώντας σταθερή την πτώση πίεσης κατά μήκος της αύλακος, παίρνουμε από την ισορροπία των δυνάμεων.

$$\frac{dP}{dz} dy = d_\tau$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση έχω την  $\tau_\psi$  σε απόσταση  $\psi$  από την κεντρική γραμμή ( $\tau=0$  για  $\psi=0$ ) :

$$\ddot{u}_0 \frac{\psi}{dz} d\psi = \ddot{u}_0 \frac{\tau}{dz} d\tau \quad \psi \frac{dP}{dz} = \tau_{\psi} \quad (\text{I})$$

Αλλά από το νόμο ιξώδους του Newton :

$$\tau_{\psi} = \eta \dot{\gamma} = \eta \frac{dv}{d\psi} \quad (\text{II})$$

Εκ των I και II εξισώσεων παίρνω:

$$\psi \frac{dP}{dz} = \eta \frac{dv}{d\psi} \quad dv = \frac{1}{\eta} \frac{dP}{dz} \psi d\psi$$

την οποία κατόπιν ολοκλήρωσης θέτοντας  $v=0$  και  $\psi=H/2$ , δίνει την (5.2.2.5):

$$\ddot{u}_0 \int_{\frac{H}{2}}^v \beta v = \ddot{u}_0 \int_{\frac{H}{2}}^{\psi} \frac{1}{\eta} \frac{dP}{dz} \psi \beta \psi \quad v = \frac{1}{\eta} \frac{dP}{dz} \left( \frac{\psi^2}{2} - \frac{H^2}{8} \right) \quad (5.3.2.5)$$

Η διαφορική ογκομετρική παροχή σε απόσταση  $\psi$  από τη κεντρική γραμμή είναι:

$$dQ = v T d\psi$$

όποτε, η συνολική ογκομετρική παροχή λόγω πίεσης δίδεται από την εξίσωση

$$Q_P = 2 \ddot{u}_0 \int_0^{\frac{H}{2}} T \frac{1}{\eta} \frac{dP}{dz} \left( \frac{\psi^2}{2} - \frac{H^2}{8} \right) \beta \psi = - \frac{1}{12 \eta} \frac{dP}{dz} T H^3$$

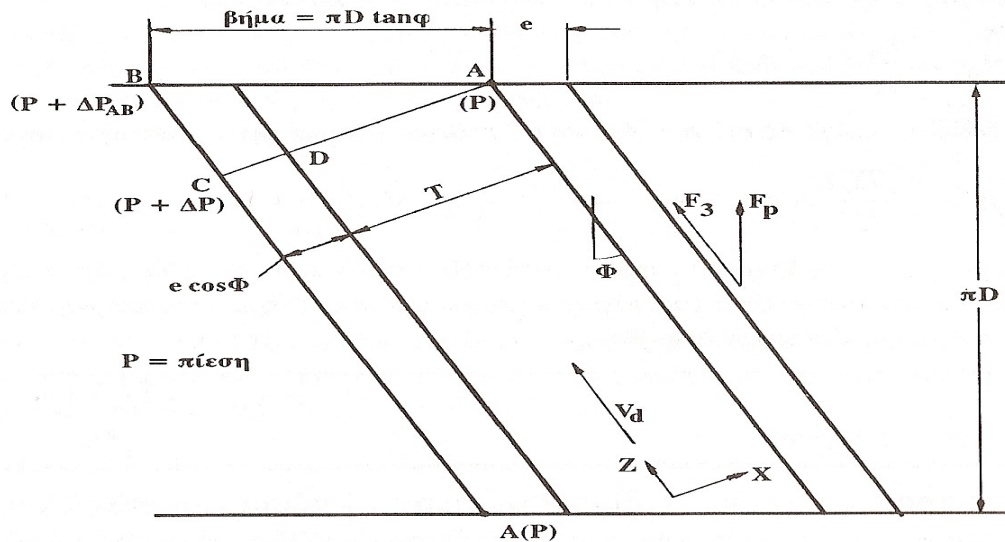
Την εξίσωση αυτή μπορούμε να την γράψουμε με όρους γεωμετρικών χαρακτηριστικών κοχλίου. Μόνο που εδώ επειδή θεωρώ  $e \rightarrow 0$  (πολύ μικρό) το πλάτος αύλακας  $T = \pi D \tan \varphi \cos \varphi$  και  $\sin \varphi = dL/dz$  όποτε και  $dP/dz = (dP/dL) \sin \varphi$  με  $dP/dL$  η κλίση πίεσης κατά μήκος άξονα κοχλίου. Με αντικατάσταση θα έχω την (5.3.2.6):

$$Q_P = - \frac{\pi D H^3 \sin^2 \varphi}{12 \eta} \frac{dP}{dL} f \quad (5.3.2.6)$$

Ροή λόγω διαρροών:

Οι διαρροές γίνονται μέσω του διάκενου  $\delta$  μεταξύ σπείρας του κοχλίου και του κυλίνδρου. Επειδή το  $\delta$  πολύ μικρό σε σχέση με τη διάμετρο  $D$  του κοχλίου, θεωρούμε ότι η ροή λόγω διαρροών είναι ισοδύναμη με τη ροή δια μέσου ενός ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου ανοίγματος ύψους  $\delta$ , πλάτους  $(\pi D \cos \varphi)$  και πάχους  $(e \cos \varphi)$  (Σχήμα 5.2.2.δ), όποτε η ογκομετρική παροχή λόγω διαρροών :

$$Q_L = - \frac{1}{12 \eta} \frac{\Delta P}{e \cos \varphi} \frac{\pi D}{\cos \varphi} \delta^3 \quad (5.3.2.7)$$



Σχήμα 5.2.2.δ Γεωμετρικές λεπτομέρειες κοχλίας.

Η αξονική μεταβολή της πίεσης από το σημείο A στο B είναι :

$$\Delta P_{AB} = (\pi D \tan\varphi) \frac{dP}{dL}$$

Αλλά επειδή η κλίση πίεσης είναι άνυσμα έχω:

$$\frac{\Delta P}{\Delta P_{AB}} = \frac{AC}{AB} = \frac{AB - BC}{AB} = \frac{\frac{\pi D}{\cos\varphi} - \pi D \tan\varphi \sin\varphi}{\frac{\pi D}{\cos\varphi}} = 1 - \sin^2\varphi = \cos^2\varphi$$

Όποτε :

$$\Delta P = \pi D \tan\varphi \cos^2\varphi \frac{dP}{dL}$$

Αντικαθιστώντας το ΔP στην εξίσωση της ογκομετρικής παροχής απωλειών (5.3.2.7) έχω :

$$Q_L = - \frac{\pi^2 D^2 \delta^3}{12 \eta e} \tan\varphi \frac{dP}{dL}$$

Η εξίσωση αυτή θα πρέπει να διορθωθεί για την εκκεντρότητα του κοχλίας κοντά στο κύλινδρο. Η διόρθωση αυτή συνεπάγεται μια αύξηση της παροχής τυπικά περί το 20%.

Η συνολική παροχή δίνεται από το άθροισμα των τριών παραπάνω παροχών, όποτε:

$$Q_{ολι\omega} = Q_d + Q_p + Q_L$$

$$Q_{ολι\omega} = \frac{1}{2} \pi^2 D^2 \omega H \sin\varphi \cos\varphi - \frac{\pi D H^3 \sin^2\varphi}{12 \eta} \left( \frac{P}{L} \right) \quad (5.3.2.8)$$

Η παραπάνω εξίσωση (5.3.2.8) μπορεί να απλουστευτεί παραλείποντας την συμβολή λόγω διαρροών και θεωρώντας την κλίση πίεσης γραμμική καθ'ολο το μήκος  $dP/dL = P/L$ , με αποτέλεσμα να έχω:

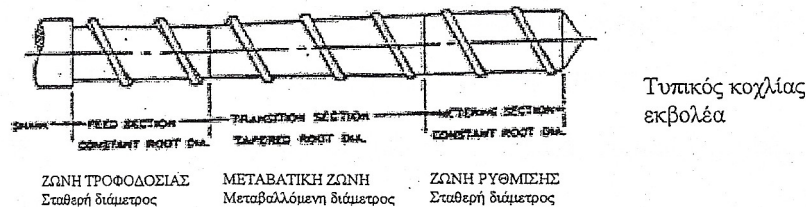
$$Q_{ολωθ} = \frac{1}{2} \pi^2 D^2 \omega H \sin \varphi \cos \varphi - \frac{\pi D H^3 \sin^2 \varphi}{12 \eta} \frac{P}{L}$$

## 5.3 ΕΙΔΗ ΚΟΧΛΙΩΝ ΕΚΒΟΛΕΑ

Οι διάφοροι κοχλίες του εμπορίου διατίθεται σε ποικιλία σχηματισμών. Παράγονται συνήθως με ονομαστικές διαμέτρους των 1''- 3 1/2'' (δηλαδή από 25-90mm). Μερικά τυπικά χαρακτηριστικά κοχλιών μόνης έλικας του εμπορίου.

Ολικό μήκος :	20D-30D.
Γωνία έλικας :	17,66°.
Βάθος καναλιού στη ζώνη τροφοδοσίας:	0,1D-0,15D.
Βάθος καναλιού στη ζώνη συμπίεσης :	2-4 φορές μικρότερη της ζώνης τροφοδοσίας.
Μήκος ζώνης τροφοδοσίας :	4D-8D.
Μήκος ζώνης συμπίεσης :	6D-10D.

### 5.3.1 ΜΟΝΗΣ ΕΛΙΚΑΣ



Τυπικός κοχλίας με πρόσθετη σπείρα στη ζώνη τροφοδοσίας

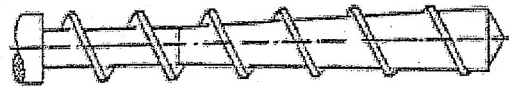


Κοχλίας με μεταβλητό αυξανόμενο βήμα



Κοχλίας με μεταβλητό ελαττούμενο βήμα





Κοχλίας με μηδενική ζώνη ρύθμισης

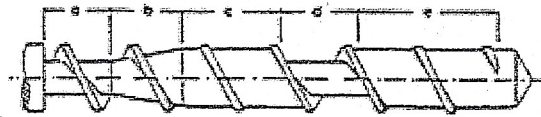
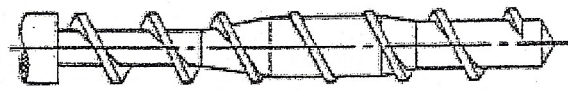


Κοχλίας με μηδενική ζώνη τροφοδοσίας και ρύθμισης



Κοχλίας ταχείας συμπίεσης

Κοχλίας αποσυμπίεσης

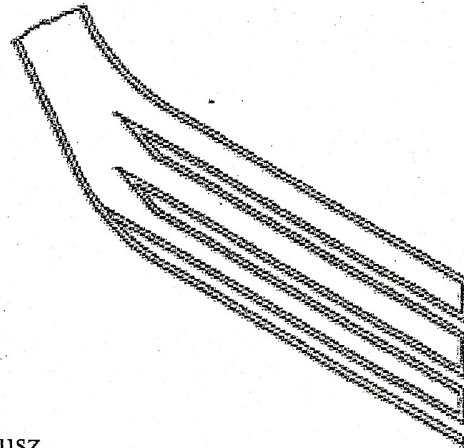


Τυπικός κοχλίας εκβολέα με δύο στάδια

- (a) Ζώνη τροφοδοσίας
- (b) Ζώνη συμπίεσης
- (c) Ζώνη ρύθμισης
- (d) Ζώνη εξαγωγής
- (e) Ζώνη προώθησης

Σχήμα 5.3.1.α Κοχλίες μονής έλικα.

### 5.3.2 ΚΟΧΛΙΕΣ ΦΡΑΓΜΟΥ



Κοχλίας Ingen Housz

Κοχλίας Dray and Lawrence



Κοχλίας DFM



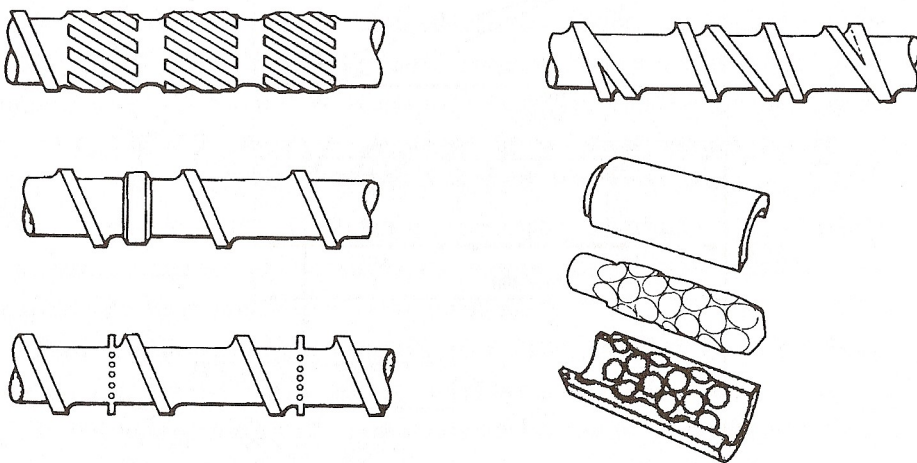
Κοχλίας Kim

Κοχλίες φραγμού

### 5.3.3 ΚΟΧΛΙΕΣ ΜΟΝΗΣ ΕΛΙΚΑΣ ΜΕ ΖΩΝΗ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ

Σε αυτό το είδος των κοχλιών μετά την ζώνη δοσιμετρίας υπάρχει μια ζώνη ανάμειξης με μια ανάγλυφη άτρακτο (Σχήμα 5.3.3.α). Κατά τη λειτουργία αυτού του εκβολέα, η περιοχή της άτρακτου τροφοδοτείται με τήγμα και αυτό ομοιογενοποιείται από την ανάγλυφη άτρακτο, η οποία δρα σαν στέλεχος ανάμειξης.

Στοιχεία αποκλίνουσας γεωμετρία άτρακτου οδηγούν σε αύξηση της τυχειότητας, ενώ με συγκλίνουσα γεωμετρία άτρακτου έχουμε δημιουργία αυξημένων τασικών πεδίων που μειώνουν το μέγεθος σωματιδίων. Κανένας κοχλίας με ζώνη ανάμειξης δεν είναι μόνο συγκλίνουσα η αποκλίνουσα γεωμετρία, αλλά μια σύμβαση και των δυο, ταξινομούνται δε ανάλογα με την κυρίαρχη μορφή του στοιχείου ανάμειξης.



Σχήμα 5.3.3.α Τυπικοί σχεδιασμοί ζωνών ανάμειξης.

## 5.4 ΙΣΧΥ ΚΟΧΛΙΩΤΟΥ ΕΚΒΟΛΕΑ

Ξεκινώντας από τη γενική εξίσωση κίνησης (5.4.1) η οποία είναι στην ουσία τρεις εξισώσεις για μια κάθε συντεταγμένη ορθογωνίου συστήματος αξόνων :

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = -\nabla P + [\nabla \tau] + \rho g \quad (5.5.1)$$

Η οποία με βάση απλουστευτικής θεωρίας ροής δίνει για τρεις συνιστώσες της κίνησης (5.4.2) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial x} &= 0 \\ \frac{\partial P}{\partial y} &= 0 \\ \frac{\partial P}{\partial z} &= \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial y} \end{aligned} \quad (5.5.2)$$

Από τις δυο πρώτες συνιστώσες γίνεται αυτονόητο ότι η πίεση είναι συνάρτηση μόνο του. Ολοκληρώνοντας την τρίτη έχω την (5.4.3):

$$\tau_{x\psi} = \tau_0 + \left( \frac{dP}{dz} \right) \psi \quad (5.5.3)$$

Αλλά επειδή το ρευστό συμπεριφέρεται σαν Νευτωνικό, έχω (5.4.4) :

$$\tau_{x\psi} = \frac{dv_z}{d\psi} \eta \quad (5.5.4)$$

Όποτε εκ των (5.4.3) και (5.4.4) και με ολοκλήρωση με οριακές συνθήκες  $V_z(0)=0$  και  $V_z(H)=V_d$  παίρνω την σχέση 5.4.5:

$$v_z = \frac{\psi}{H} v_d - \frac{H}{2\eta} \left( \frac{dP}{dz} \right) \quad (5.5.5)$$

Αδιαστατοποιώντας τη (5.4.5) αφού θέσω  $V=V_z/V_d$ ,  $\xi=\psi/H$ , και  $\alpha=H^2\Delta P/6\eta V_d L$  έχω την σχέση (5.4.6):

$$v = \xi - 3\alpha\xi(1-\xi) \quad (5.5.6)$$

Η απαιτούμενη μηχανική ισχύ για τη λειτουργία του εκβολέα είναι το γινόμενο της ταχύτητας  $V_d$  επί τη δύναμη  $F$  η οποία ανθίσταται λόγω ιξώδους στη μετακίνηση της άνω πλάκας. Η δύναμη  $F$  από τον ορισμό της διατμητικής τάσης είναι (5.5.7):

$$\tau_w = \frac{F}{A} = \frac{F}{TL} \quad F = TL\eta\dot{\gamma}_w \quad (5.5.7)$$

Όπου ο ρυθμός διάτμησης στη κινούμενη πλάκα είναι :

$$\dot{\gamma}_w = \left( \frac{dv_z}{d\psi} \right)_{\psi=H} = \frac{v_d}{H} \left( \frac{dv}{d\xi} \right)_{\xi=1}$$

Διαφορίζοντας την εξίσωση (5.4.6) και θέτοντας  $\xi=1$  έχω (5.4.8):

$$\dot{\gamma}_w = \frac{v_d}{H} (1 + 3\alpha) \quad (5.5.8)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (5.4.7), (5.4.8) και το γεγονός ότι ισχύ είναι το γινόμενο της ταχύτητας  $V_d$  επί τη δύναμη  $F$ , έχω (5.4.9):

$$P = \frac{v^2 TL\eta}{H} (1 + 3\alpha) \quad (5.5.9)$$

Η εξίσωση αυτή είναι μια σημαντική, καθώς μας δείχνει πως η απαραίτητη ισχύς εξαρτάται από τα διάφορα γεωμετρικά και σχεδιαστικά χαρακτηριστικά μιας συγκεκριμένης εκβολής.



## 5.5 ΔΙΠΛΟΚΟΧΛΙΟΣ ΕΚΒΟΛΕΑΣ

Σε πολλές πρακτικές εφαρμογές, ο μονοκόχλιος εκβολέας είναι ανεπαρκής. Για το λόγο αυτό υπάρχει μια διαρκώς αυξανόμενη χρήση μιας άλλης κατηγορίας εκβολέων, των εκβολέων δίδυμου κοχλία (twin screw extruder) ή, απλούστερα, των διπλοκόχλιων εκβολέων. Στους εκβολείς αυτούς περιστρέφονται δυο παράλληλοι κοχλίες μέσα σε κατάλληλα σχεδιασμένο κύλινδρο. Στο (πίνακα 5.5.α) φαίνονται οι διάφοροι τύποι εκβολέων διπλού κοχλία σύμφωνα με τους ποικίλους τύπους διαμόρφωσης των κοχλιών.

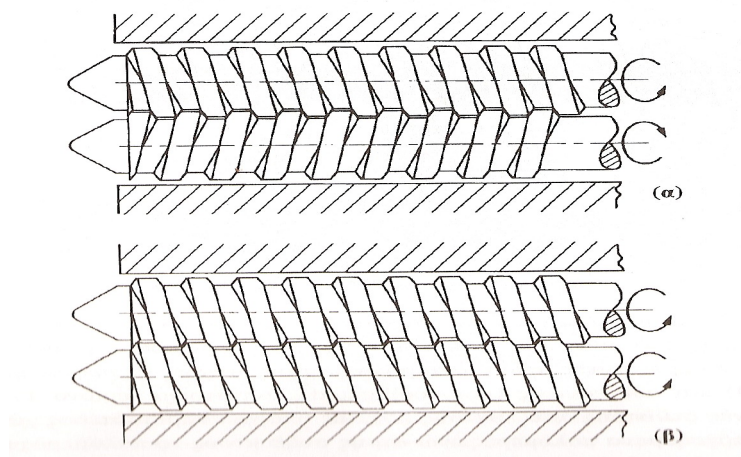
SCREW ENGAGEMENT		SYSTEM	COUNTER-ROTATING	CO-ROTATING	
INTERMESHING	FULLY INTERMESHING	LENGTHWISE AND CROSSWISE CLOSED		THEORETICALLY NOT POSSIBLE	
		LENGTHWISE OPEN AND CROSSWISE CLOSED	THEORETICALLY NOT POSSIBLE	SCREWS	
		LENGTHWISE AND CROSSWISE OPEN	THEORETICALLY POSSIBLE BUT PRACTICALLY NOT REALIZED	KNEADING DISKS	
	PARTIALLY INTERMESHING	LENGTHWISE OPEN AND CROSSWISE CLOSED		THEORETICALLY NOT POSSIBLE	
		LENGTHWISE AND CROSSWISE OPEN			
NOT INTERMESHING	NOT INTERMESHING	LENGTHWISE AND CROSSWISE OPEN			

Πίνακα 5.5.α Τύποι εκβολέων διπλού κοχλία.

Οι διπλοκόχλιοι εκβολείς είναι πολύ πιο ευέλικτες μηχανές σε σχέση με τους μονοκόχλιους καθώς παρουσιάζονται μια σειρά από πλεονεκτήματα όπως:

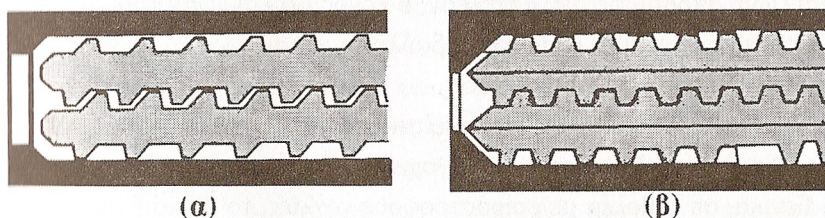
1. Αυξημένη παροχή σε χαμηλό αριθμό στροφών.
2. Βελτιωμένο έλεγχο της εξώθησης του υλικού για ευρεία περιοχή συνθηκών λειτουργίας.
3. Μειωμένη απώλεια ενέργειας λόγω ιξώδους θερμότητας.
4. Ικανότητα κατεργασίας δύσκολων να τροφοδοτηθούν υλικών.
5. Αυξημένη αποτελεσματικότητα στην ανάμειξη.
6. Χαμηλότερες απαιτήσεις σε ισχύ.

Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία διπλοκόχλιων εκβολέων. Η πρώτη διαφοροποίηση γίνεται από το αν οι κοχλίες περιστρέφονται κατά την ίδια φορά ή την αντίθετη φορά, όποτε τους διακρίνουμε σε **ομόστροφους (co-rotating)** και σε **ετερόστροφους (counter-rotating)** αντίστοιχα (Σχήμα 5.5.α).



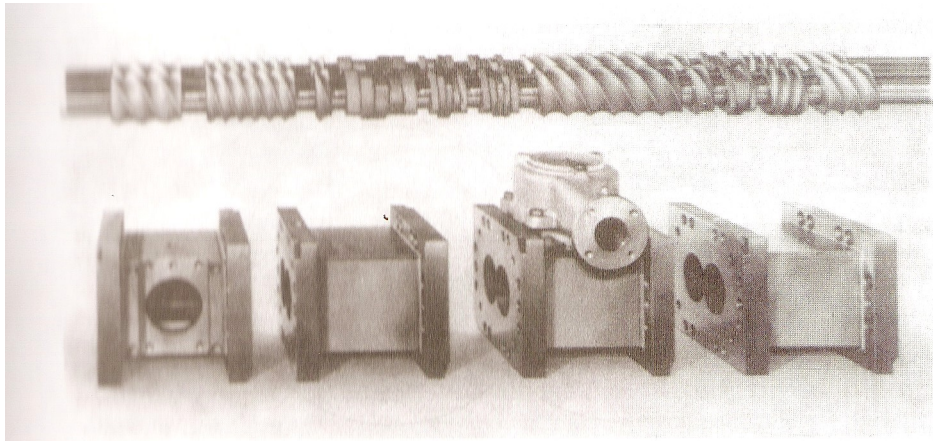
Σχήμα 5.5.α Ετερόστροφοι (α) και ομόστροφοι (β) δίδυμοι κοχλίες.

Η δεύτερη διαφοροποίηση γίνεται με βάση το αν οι σπείρες του ενός κοχλία εφάπτονται με τις σπείρες του άλλου κοχλία ή οι σπείρες του ενός κοχλία εισχωρούν στην εγκύλιση (την αύλακα) του άλλου κοχλία, όποτε τους διακρίνουμε σε **εφαπτόμενους (non- intermeshing)** κοχλίες ή **συμπλεκόμενους (intermeshing)** κοχλίες αντίστοιχα. Στην περίπτωση των συμπλεκόμενων κοχλιών υπάρχει η δυνατότητα να καταλαμβάνεται το πλείστο της εγκύλισης από την εισχωρούσα σπείρα ή μέρος αυτής, όποτε διακρίνουμε τους κοχλίες σε **συζεύκτους (conjugated)** και **ασυζεύκτους (non-conjugated)**, αντίστοιχα (Σχήμα 5.5.β). Είναι προφανές ότι τους ασυζεύκτους κοχλίες υπάρχει περισσότερος χώρος για το κατεργαζόμενο πολυμερές ενώ στους συζεύκτους το πολυμερές περιορίζεται, κατά το πλείστον, στο διάκενο μεταξύ κοχλιών και κυλίνδρου.



Σχήμα 5.5.β Ασυζεύκτοι (α) και συζεύκτοι (β) δίδυμοι κοχλίες.

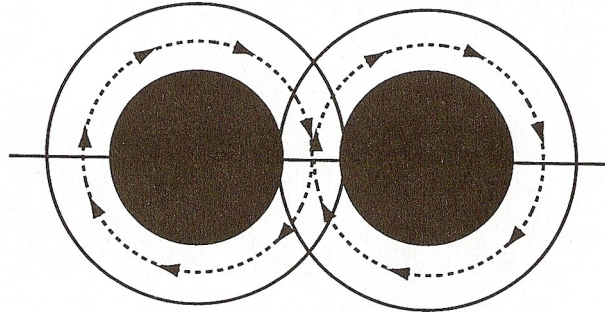
Μια άλλη διάκριση των διπλοκόχλιων εκβολέων γίνεται με βάση το αν οι κοχλίες είναι **ενιαίοι ή τμηματικοί (segmented)**. Ο ενιαίος κοχλίας είναι ένα σώμα ενώ ο τμηματικός αποτελείται από διάφορα ανεξάρτητα τμήματα, τα οποία συναρμολογούνται πάνω σε κατάλληλους άξονες, όπως φαίνεται στην (Εικόνα 5.5.α). Στους ενιαίους κοχλίες η διάταξη των σπειρών είναι δεδομένη από το κατασκευαστή. Αντίθετα, στους τμηματικούς κοχλίες ο χρήστης μπορεί να επιλέξει ανά πάσα στιγμή την σειρά τοποθέτησης των διάφορων τμημάτων κατά μήκος του κοχλία, επομένως και την διάταξη των σπειρών. Στους ενιαίους εκβολείς ο κύλινδρος είναι επίσης ενιαίος ενώ στους τμηματικούς ο κύλινδρος είναι διαχωριζόμενος σε διάφορα τμήματα. Είναι προφανές ότι ο τμηματικός εκβολέας παρουσιάζει πολύ ευελιξία.



Εικόνα 5.5.α Τμηματικός διπλοκόχλιος εκβολέας .

## 5.5.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΔΙΠΛΟΚΟΧΛΙΟΣ ΕΚΒΟΛΕΑΣ

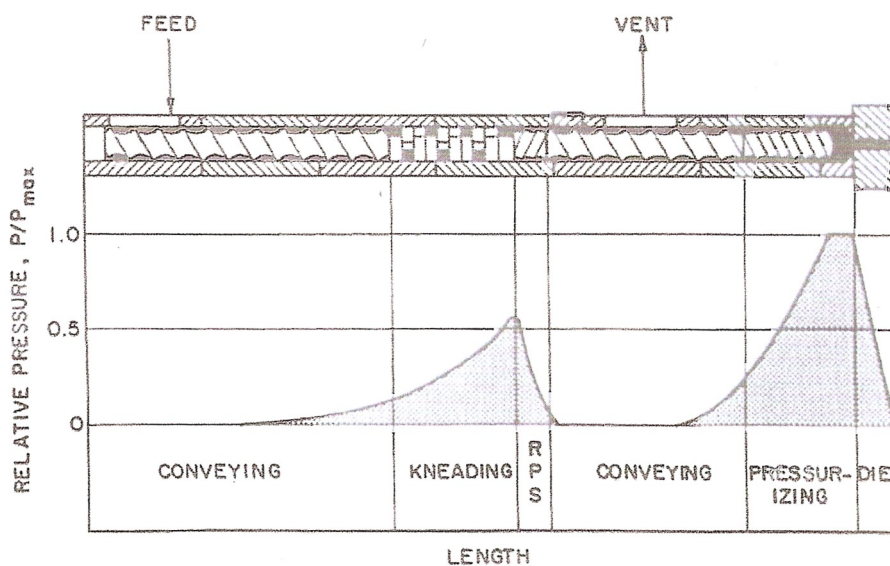
Ο μηχανισμός με τον οποίο κινείται το υλικό ενός διπλοκόχλιου εκβολέα εξαρτάται από τις σχεδιαστικές λεπτομέρειες των κοχλιών του. Γενικά, σε εκβολείς με ετερόστροφους κοχλίες, το υλικό διατέμενεται και συμπιέζεται. Στους ομόστροφους κοχλίες το υλικό μεταφέρεται από τον ένα κοχλία στον άλλο (Σχήμα 5.5.1.α).



Σχήμα 5.5.1.α Η πορεία του υλικού σε ομόστροφους κοχλίες.

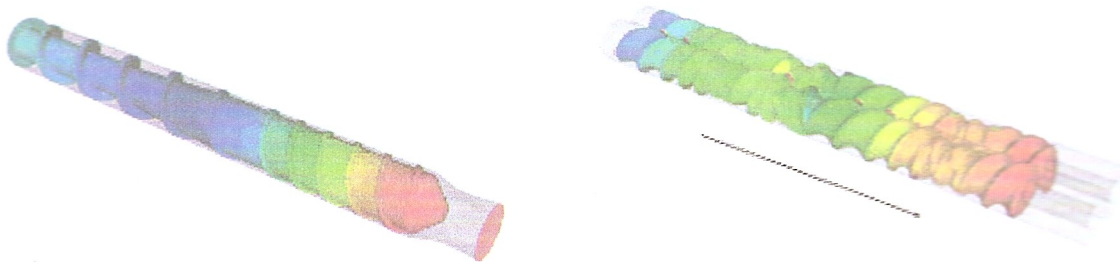
Αυτή η διάταξη είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για θερμοευαίσθητα υλικά, διότι το υλικό εξωθείται μέσω του εκβολέα γρήγορα, με μικρή πιθανότητα παγίδευσης του. Η κίνηση γύρω από τους κοχλίες είναι αργότερη αν οι κοχλίες είναι συζεύκτοι αλλά η ικανότητα εξώθησης του υλικού αυξάνει.[3

- Προφίλ πίεσης κατά τη ροή: Η μεταβολή της πίεσης κατά τη ροή του υλικού στον εκβολέα είναι τέτοια ώστε να επιτρέπει τον αερισμό και την μερική ψύξη των συστατικών καθώς και την ενσωμάτωση προσθέτων. Η μεταβολή αυτή απεικονίζεται στο (Σχήμα 5.5.1.β). Τα στοιχεία της αντίθετης κλίσης προκαλούν την πλήρωση των δίσκων μάλαξης με υλικό με αποτέλεσμα την δαπάνη μεγάλου ποσού μηχανικής ενέργειας. Στη συνέχεια, η πίεση μειώνεται απότομα στο τμήμα αυλακώσεων αντίθετης κλίσης, διευκολύνοντας έτσι την απομάκρυνση των πτητικών ουσιών και την εκτόνωση της υγρασίας. Στα αμέσως επόμενα τμήματα, το υλικό μεταφέρεται υπό πίεση και εξωθείται στη μήτρα. Για την επίτευξη παρομοίων αποτελεσμάτων με εμβολείς απλού κοχλία, χρησιμοποιώντας δυο εκβολείς σε σειρά, ο πρώτος προετοιμάζει και θερμαίνει τις πρώτες ύλες και τις προωθεί στον δεύτερο εκβολές, ο οποίος διαμορφώνει το τελικό προϊόν.



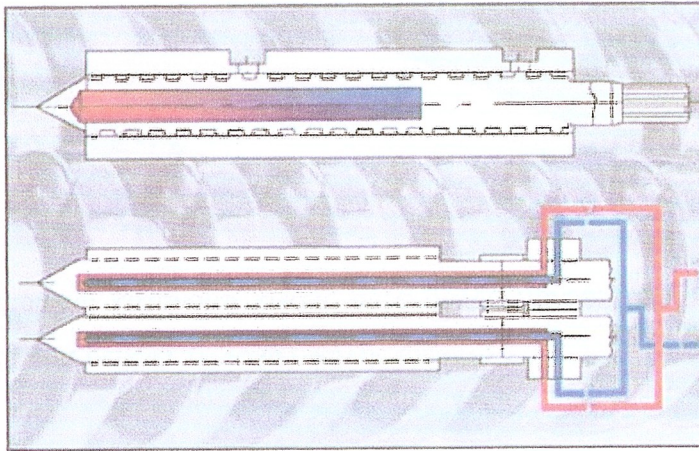
Σχήμα 5.5.1.β Προφίλ πίεσης κατά μήκος κοχλία

Το τελευταίο τμήμα του εκβολέα συντελεί στην ανάπτυξη της κατάλληλης πίεσης για την ώθηση του προϊόντος στη μήτρα. (Εικόνα 5.5.1.α). Το πολυμερές πρέπει να είναι παντελώς αναμιγμένο και πιεσμένο για να εξασφαλιστεί η ομοιογένεια της ροής δια μέσου των ανοιγμάτων της μήτρας. Η ροή γύρω από την έξοδο του εκβολέα διπλού κοχλία η οποία έχει σχήμα οκτώ, δεν ομοιογενείς και συντελεί σε τεμάχια ανόμοιου μεγέθους από μια μήτρα πολλών οπών. Για να παρακαμφθεί αυτό πρόβλημα, η ροή πρέπει να οδηγηθεί σε ένα μόνο κανάλι πριν διανεμηθεί στις χωριστές οπές της μήτρας. Αυξάνοντας την οπίσθια πίεση αμέσως πίσω από το δίσκο της μήτρας.



Εικόνα 5.5.1.α Προβλεπόμενη κατανομή πίεσης σε μόνο και διπλό κοχλία ( Το κόκκινο δείχνει περιοχή υψηλής πίεσης )

- Μεταφορά θερμότητας σε διπλό εκβολέα :Σε διεργασίες βιομηχανικής κλίμακας, οι διπλού κοχλία εκβολείς χρησιμοποιούνται για μάλαξη, ανάμιξη, διαμόρφωση και θέρμανση των προς επεξεργασία συστατικών. Η γνώση της μεταφοράς θερμότητας σε διεργασίες εκβολής είναι πολύ σημαντική για το σωστό σχεδιασμό των εκβολέων και των συστημάτων έλεγχου και ρύθμισης θερμοκρασίας στα συστήματα εκβολής.(Εικόνα 5.5.1.β).

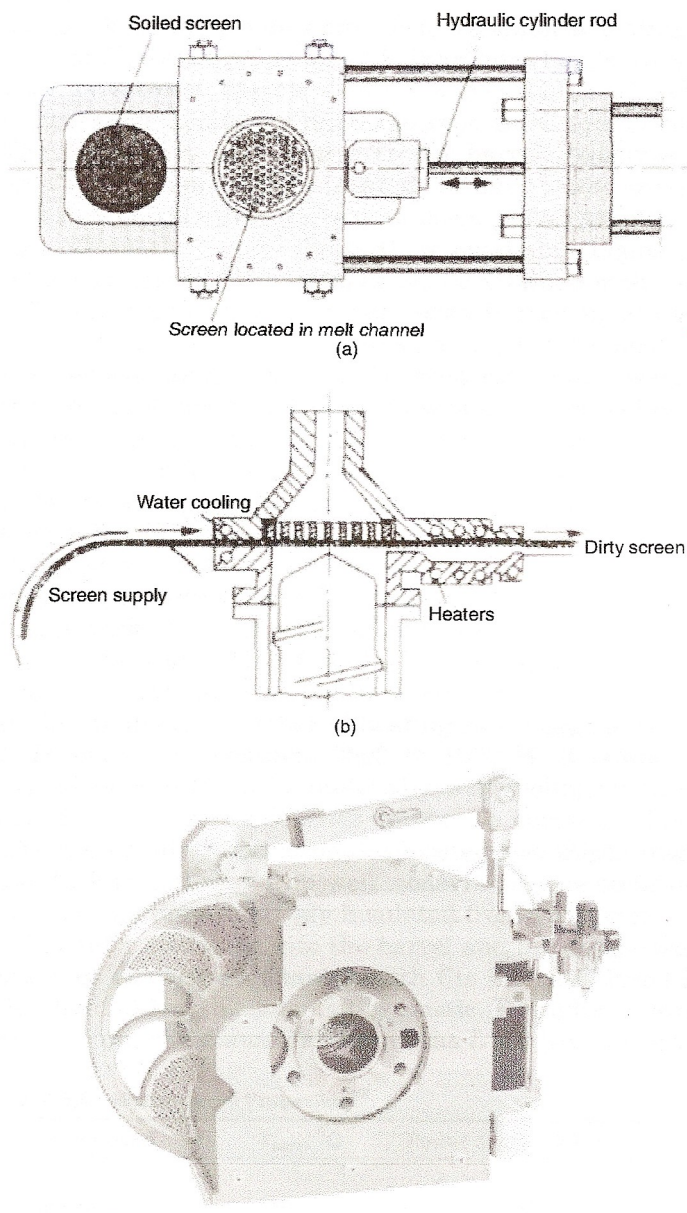


Εικόνα 5.5.1.β Θερμοκρασιακή κατανομή κατά μήκος του εκβολέα.

## 5.6 ΚΕΦΑΛΗ ΕΚΒΟΛΕΑ

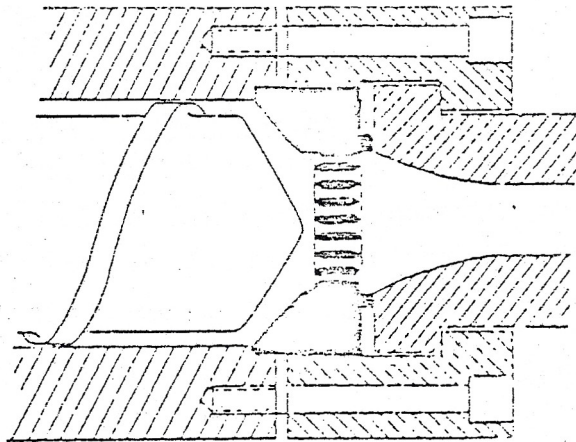
Σημαντικό τμήμα του σχεδιασμού μιας κεφαλής εκβολέα είναι η ρύθμιση της πίεσης που αναπτύσσεται από την αντίσταση που προκαλεί στη ροή από τα μέρη της κεφαλής, δηλαδή φίλτρο, μήτρα κ.α. Καθώς η πίεση συνδέεται με τον βαθμό ομοιογενοποίησης και της ποιότητας του προϊόντος. Μια τέτοια ρύθμιση μπορεί να γίνει με την προσθήκη μιας ρυθμιζόμενης βαλβίδας, μεταξύ του κοχλία και της μήτρας, αυξάνοντας την ωφέλιμη περιοχή λειτουργικότητας ενός δεδομένου κοχλία.

**ΦΙΛΤΡΟ:** Η χρήση του φίλτρου ή πλέγματος έχει επιβληθεί για την συγκράτηση ξένων σωμάτων ή οποίου αλλού ανομοιογενούς υλικού αποφεύγοντας τη φραγή της εξόδου, ή τη δημιουργία ανωμαλιών στο τελικό προϊόν. Τέλος αυτά τα πλέγματα αυξάνουν το βαθμό ομοιογενείας του εξερχόμενου τήγματος καθώς αυξάνουν την οπίσθια πίεση στον εκβολέα. Τα φίλτρα αυτά είναι κατασκευασμένα ώστε να μην χρειάζεται την εξαρμώση της κεφαλής για τον καθαρισμό τους. (Σχήμα 5.6.α).



Σχήμα 5.6.α Φίλτρα.

ΠΛΑΚΑ – ΔΙΑΦΡΑΓΜΑ: Ο βασικός λόγος της ύπαρξης αυτής της πλάκας είναι να συγκρατεί το φίλτρο. Τοποθετείται στο τέλος του σώματος του εκβολέα και χρησιμεύει σαν μέσο στεγανοποίησης μεταξύ του σώματος και της εναλλακτικής κεφαλής. Οι βασικές αρχές σχεδιασμού της πλάκας προβλέπει να έχει όσο το δυνατόν μικρότερες τρύπες. Η εσωτερική επιφάνεια της πλάκας έχει συνήθως κοίλωμα ώστε να είναι δυνατή η τοποθέτηση του φίλτρου. (Σχήμα 5.6.β).



Σχήμα 5.6.β Σχεδιασμός πλάκας και κεφαλής .

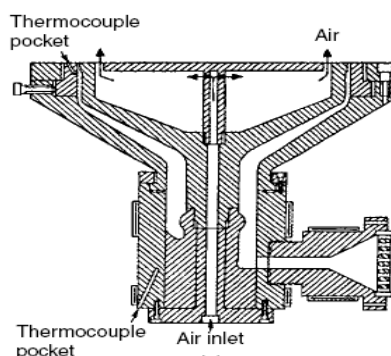
Μερικές περιοχές κοντά στην πλάκα μπορούν να συγκρατήσουν στάσιμα στρωμάτα πολυμερούς και να αρχίσει έτσι η θερμική αποσύνθεση. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και σε περιπτώσεις όπου ο κοχλίας είναι επίπεδος στο άκρο του. Το πολυμερές κοντά στο κέντρο δεν προωθείται προς την πλάκα και έτσι είναι δυνατόν να αρχίσει αποσύνθεση. Για αυτό το λόγο, το άκρο του κοχλία πρέπει να είναι κωνικό ή καμπυλωτό.

Ένα άλλο σημείο, επίφοβο για την συγκράτηση στάσιμων στρωμάτων πολυμερούς, είναι το τοίχωμα της κεφαλής που συνδέεται αμέσως μετά τη πλάκα. Αιτία η πρόσφυσης, που από την φύση τους παρουσιάζουν τα τήγματα των πολυμερών, προς μεταλλικές επιφάνειες. Έτσι η ροή στο κέντρο της κεφαλής είναι πολύ ταχύτερη από ότι στα τοιχώματα, καθιστώντας το ρήγμα στάσιμο και επιφέροντας αποσύνθεση του. Τρόποι αντιμετώπισης είναι η γωνία εισόδου του υλικού στην κεφαλή ή στη μήτρα να είναι  $60^\circ$ .

## 5.7 ΜΗΤΡΕΣ ΕΚΒΟΛΕΑ

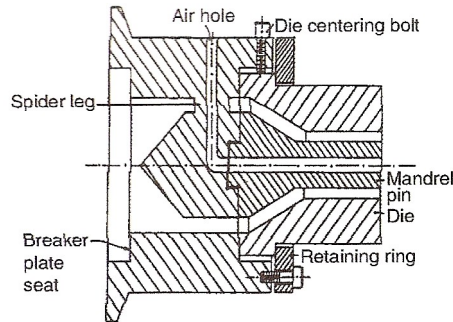
Τρεις τύποι μήτρων χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία :

- Πλευρικής τροφοδοσία :Οι μήτρες αυτές συνήθως χρησιμοποιούνται σε παραγωγή φιλμ με εκβολή υπό εμφύσηση. Το τήγμα τροφοδοτείται από την μια πλευρά του σώματος μήτρας, ενώ το ρεύμα αέρα έρχεται από τον πυθμένα του πυρήνα μήτρας (Σχήμα 5.7.α). Αυτό επιφέρει μια σχετικά μικρή πτώση πίεσης η οποία δημιουργεί μια ανομοιόμορφη ροή δίνοντας φιλμ λεπτότερο στη μια πλευρά.



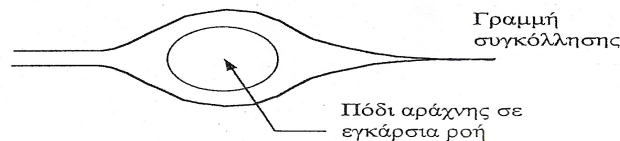
Σχήμα 5.7.α Μήτρα πλευρικής τροφοδοσίας

- Μήτρες εκβολής τύπου αράχνης: Ο όρος τύπου αράχνης προέρχεται από το δακτύλιο υποστήριξης με ακτινικά στοιχεία που συνδέονται σταθερά στον άξονα με το σώμα της μήτρας (Σχήμα 5.7.β). Το πολυμερές τήγμα τροφοδοτείται από τον πυθμένα ενώ αέρα τροφοδοτείται διάμεσου οπών.



Σχήμα 5.7.β Μήτρα τύπου αράχνης.

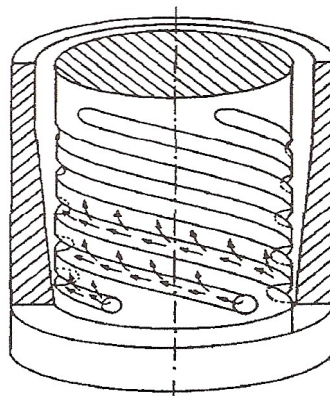
Ενώ η αξονική τροφοδοσία των μήτρων τύπου αράχνης ευνοεί την ομοιόμορφη κατανομή στην έξοδο ( δηλ παράγεται φιλμ με ομοιόμορφο πάχος ), δημιουργεί διακλάδωση της ροής πίσω από το πόδι κάθε αράχνης προκαλεί εμφάνιση γραμμών συγκόλλησης (Σχήμα 5.7.γ).



Σχήμα 5.7.γ

Όταν η ροή διακλαδίζεται και επανασυνδέεται με αποτέλεσμα το σχηματισμό γραμμής συγκόλλησης, δεν δίνεται αρκετός χρόνος στα μακρομόρια να διαχυθούν, με αποτέλεσμα οι γραμμές συγκόλλησης να αποτελούν γραμμές εξασθένησης. Το φιλμ μπορεί να αποσχιστεί κατά μήκος της γραμμής συγκόλλησης.

- Μήτρες εκβολής τύπου σπείρας: Στις μήτρες αυτές το ρήγμα τροφοδοτείται αξονικά στη μήτρα και κατόπιν μέσα από ακτινικά κανάλια του άξονα τύπου σπείρας, κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ελαχιστοποιείται η ανομοιομορφία του ρήγματος στην έξοδο της μήτρας.(Σχήμα 5.7.δ).



Σχήμα 5.7.δ Μήτρα τύπου σπείρας



## 5.8 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΕΚΒΟΛΕΑ

Στους εκβολείς που κατεργάζονται πολυμερή με ρεολογική συμπεριφορά ιξωδοελαστική η παροχή  $Q$  είναι γραμμική συνάρτηση της  $\Delta P$  για τον εκβολέα (αύξηση πίεσης) και για τη μήτρα (πτώση πίεσης).

Όποτε αναλυτικότερα όταν δεν έχω καθόλου ανάπτυξη πίεσης στο άκρο εκβολέα, απουσία μήτρα, έχω την μέγιστη παροχή.

$$\Delta P = 0$$

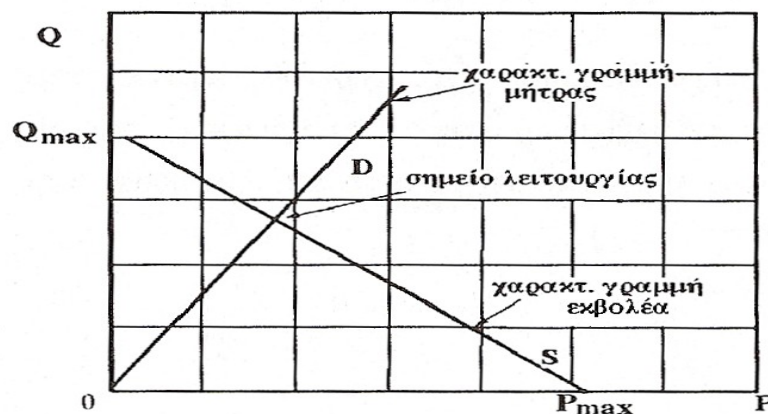
$$Q_{\max} = \left(\frac{1}{2}\right) \pi^2 D^2 \omega H \sin\varphi \cos\varphi$$

Ενώ στη περίπτωση όπου η πίεση στην έξοδο του εκβολέα είναι αρκετά μεγάλη ώστε να εμποδίζει την εξώθηση του ρευστού.

$$Q = 0$$

$$P_{\max} = \frac{6 D L \omega \eta}{H^2 \tan\varphi}$$

Η χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας του εκβολέα(S) και της μήτρας εκβολής(D). (Σχήμα 5.8.1.α)



Σχημα5.8.α.Χαρακτηριστική λειτουργίας εκβολέα-μήτρας.

Στο σχήμα γίνεται αυτονόητο ότι στον εκβολέα όταν υπάρχει μήτρα οι απαιτήσεις του ως προς την πίεση είναι αντικρουόμενες. Μιας και μεγάλη παροχή για τον εκβολές απαιτεί χαμηλή πίεση στην έξοδο, αντίθετα μεγάλη παροχή δια της μήτρας απαιτεί μεγάλη πίεση στην είσοδο, δηλαδή στην έξοδο εκβολέα. Η τομή των δυο γραμμών της μήτρας και του εκβολέα είναι το σημείο λειτουργίας του εκβολέα.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 5**

### **Ελληνική Βιβλιογραφία**

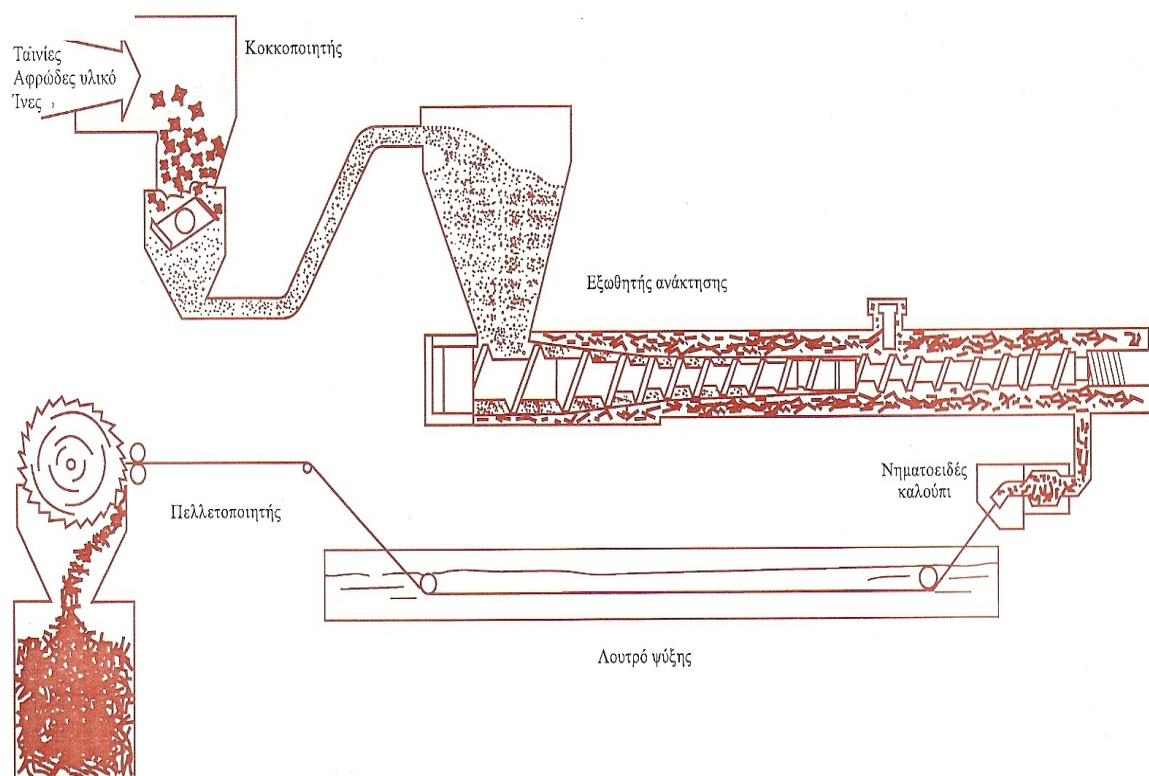
1. Α.Γ.ΑΝΔΡΕΟΠΟΥΛΟΣ,"ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ", ΑΘΗΝΑ 1990.
2. Α.Γ.ΑΝΔΡΕΟΠΟΥΛΟΣ ,"ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ" ,ΑΘΗΝΑ 1995.
3. Ε.ΜΗΤΣΟΥΛΗΣ ,"ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ", ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΕΜΠ.
4. Κ.ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΥ ,"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ", ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2000.
5. Ε.ΜΗΤΣΟΥΛΗΣ ,"ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ", ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΜΕΤΑΛΛΙΟΛΟΓΩΝ ΕΜΠ.

### **Ξένη Βιβλιογραφία**

6. CAROL M.F. BURRY "PROCESSING OF THERMOPLASTIC".
7. JAMES M.MCKELVEY, "POLYMER PROCESSING",NEW YORK 1962
8. TANDMOR ,"PRINCIPLES OF POLYMER PROCESSING" ,NEW YORK 1979.
9. ΑΓΓΕΛΟΥ Θ.ΠΑΠΑΙΩΑΝΝΟΥ,"ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΡΕΥΣΤΩΝ" , ΑΘΗΝΑ 1993
10. Θ.Ν ΚΩΣΤΟΠΟΥΛΟΣ ,"ΟΔΟΝΤΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΙΩΤΗΡΕΣ ΣΤΡΟΦΩΝ",ΑΘΗΝΑ 1991.
11. Ρ.ΓΡΑΙΚΟΥΣΗΣ ΤΟΜΟΣ Λ "ΕΔΡΑΝΑ ΚΥΛΙΣΕΩΣ "ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 1999.

## ΕΝΟΤΗΤΑ Γ:

# ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ- ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ



## ΚΕΦΑΛΑΙΑ:

- ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 (ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ)
- ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 (ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ)
- ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 (ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ)

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6**

## **ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ**

## 6.1 ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΑ

Σημαντικό μέρος του κοινού παγκόσμιως πιστεύει, ότι τα πλαστικά αποτελούν έναν από τους κυριότερους παράγοντες που ευθύνονται για την αύξηση του όγκου των στέρεων δημοτικών απόβλητων (ΣΔΑ) και για την όξυνση της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Η αλήθεια είναι ότι τα πλαστικά απορρίμματα αποτελούν ένα πολύ μικρό κατά βάρος ποσοστό στο σύνολο των στέρεων απορριμμάτων μιας χώρας, το οποίο δεν ξεπερνά το επίπεδο 1%. Χαρακτηριστικό είναι ότι στα οικιακά απορρίμματα, όπου τα πλαστικά εμφανίζονται με την μεγαλύτερη αναλογία, το κατά βάρος ποσοστό των απορριμμάτων τους, είναι περίπου της τάξεως του 8-10%κβ.

Σήμερα το μεγαλύτερο ποσοστο αυτών των απορριμμάτων διοχετεύεται, μετά από τη συλλογή τους, στις χωματερές. Τα πλαστικά λόγω της χαμηλής πυκνότητας, εντοπίζονται στα ανώτερα στρωματά των χωματερών.

Τα βασικά προβλήματα της διάθεσης και διαχείρισης των πλαστικών απορριμμάτων είναι οι μικροί σχετικά κύκλοι χρήσης παράλληλα με την εντυπωσιακή σταθερότητα στις εξωτερικές συνθήκες, με αποτέλεσμα η αποικοδόμηση τους στο περιβάλλον να είναι εξαιρετικά αργή, έως μηδενική.

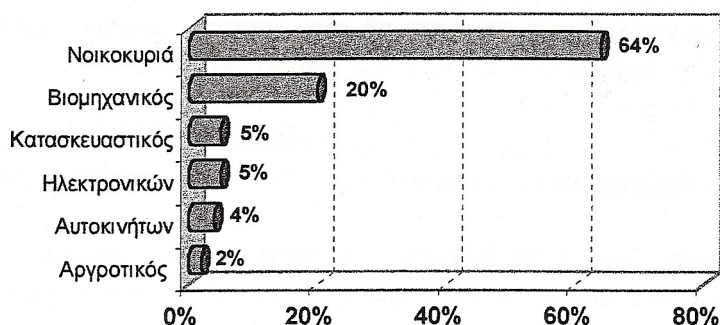
Επιπλέον η ποικιλομορφία των πλαστικών υλικών, που χρησιμοποιούνται σήμερα, καθιστά δύσκολο και επίμονο τον διαχωρισμό τους, με συνέπεια να είναι δυσχερή και αντιοικονομική η αξιοποίηση τους, μέσω της επιλογής της ανακύκλωσης.

Στα παραπάνω έρχονται να προστεθούν οι μελλοντικές προβλέψεις στον χώρο των πλαστικών, που εμφανίζουν έντονες αυξητικές τάσεις, τόσο στην κατανάλωση των πλαστικών υλών, όσο και στις ποσότητες παραγόμενων πλαστικών απορριμμάτων. Στο (Πίνακα 6.1.α) που ακολουθεί, δίνονται οι συνολικές ποσότητες των πλαστικών, που καταναλώθηκαν στην δυτική Ευρώπη για τα έτη 1995-1997 και 2001 και 2006, καθώς και το συνολικό πόσο των πλαστικών απορριμμάτων που προέκυψαν.

Έτος	Συνολική Κατανάλωση Πλαστικών (Τόνοι)	Ποσότητα Πλαστικών Απορριμμάτων (Τόνοι)
1995	24.909.000	16.056.000
1996	25.905.000	16.871.000
1997	27.978.000	17.504.000
2001*	31.350.000	21.004.000
2006*	36.900.000	25.461.000

Πίνακας 6.1.α Κατανάλωση πλαστικών και ποσότητες πλαστικών απορριμμάτων στη Δυτική Ευρώπη.

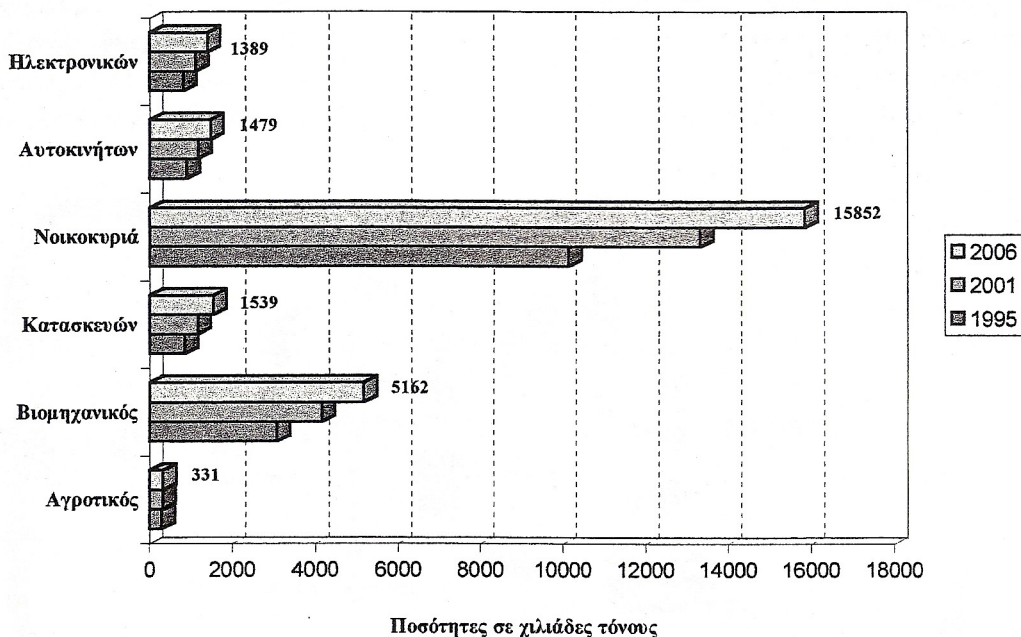
Στο σύνολο των παραγόμενων πλαστικών απορριμμάτων, τα δημοτικά πλαστικά απορρίμματα αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό. Χαρακτηριστικά στο (Σχήμα 6.1.α ) φαίνεται ότι για έτος 1997 το ποσοστό των δημοτικών πλαστικών απορριμμάτων, στη Δ. Ευρώπη, ανήλθε σε ποσοστό 64%κβ. του συνόλου των πλαστικών απορριμμάτων.



Σχήμα 6.1.α Ποσοστιαία κατά βάρος αναλογία πλαστικών απορριμμάτων ανά τομέα στη Δ. Ευρώπη.

Ενδεικτικά υπολογίζεται ότι σχεδόν το 60 % των πλαστικών που παράγονται ετησίως, απορρίπτονται μέσα στο χρόνο, με κυρίαρχα τα είδη LDPE και HDPE .

Τελευταία, εκτιμάται ότι στα επόμενα χρόνια, η ποσότητα των παραγόμενων πλαστικών απορριμμάτων θα αυξάνει με ταχύτερους ρυθμούς, καθώς πέρα από τα μικρής διάρκειας χρήσης ενεργού κύκλου ζωής, πλαστικά προϊόντα, στο μέλλον όλο και περισσότερα μακράς διάρκειας πλαστικά υλικά θα καταλήγουν στο ρεύμα των στέρεων απορριμμάτων. Στο παρακάτω (Σχήμα 6.1.β), παρουσιάζονται οι προβλέψεις για την αύξηση των πλαστικών απορριμμάτων ανά τομέα στη Δ. Ευρώπη.



Σχήμα 6.1.β Πρόβλεψη της αύξησης των πλαστικών απορριμμάτων ανά τομέα στη Δ. Ευρώπη.

## 6.1.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ

Για λόγους απλοποίησης οι διαφορετικοί τύποι πλαστικών απορριμμάτων μπορούν να ομαδοποιηθούν στις επόμενες κύριες κατηγορίες:

1. Μη αναμειγμένα είδη πλαστικών υπό τη μορφή σκάρτου παραγωγής, που μπορούν να επανεισαχθούν στην παραγωγική διαδικασία από την οποία προήλθαν (producer ή home scrap).
2. Συλλεχθέντα απορρίμματα οικιακών και βιομηχανικών/εμπορικών εφαρμογών, τα οποία να εμπεριέχουν και μη πλαστικές προσμίξεις (post consumer scrap).
3. Μίγματα πλαστικών απορριμμάτων με γνωστή σύσταση, ουσιαστικά ελεύθερα από μη πλαστικές προσμίξεις (commingled scrap).
4. Μίγματα απορριμμάτων από ελαφρύ πλαστικό, χαρτί και ύφασμα διαχωρισμένα με την εφαρμογή πνευματικού διαχωρισμού (προτυποποιημένο καύσιμο RFD).
5. Μίγματα πλαστικών από δημοτικά (οικιακά) κυρίως απορρίμματα, τα οποία περιέχουν μη πλαστικές προσμίξεις, υψηλά ποσοστά μόλυνσης και γενικά άγνωστης σύστασης.

Κάθε μια από τις παραπάνω κατηγορίες πλαστικών απορριμμάτων παρουσιάζει κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, τα οποία είναι αποφασιστικής σημασίας για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου αξιοποίησης τους. Για παράδειγμα, στα ανεξάρτητα είδη πλαστικών απορριμμάτων, καθώς και στα υπολείμματα παραγωγής, η επιλογή της μηχανικής ανακύκλωσης εμφανίζεται η καταλληλότερη, καθώς δεν απαιτούνται πολύπλοκες διαδικασίες συλλογής, καθαρισμού, και διαχωρισμού. Στη περίπτωση αυτή, το

κόστος επεξεργασίας είναι σχετικά χαμηλό και η τελική ποιότητα των ανακυκλωμένων προϊόντων ανταγωνιστική. Από την άλλη, στις περιπτώσεις μιγμάτων πλαστικών, όπου απαιτούνται

διαδικασίες συλλογής και διαχωρισμού των απορριμμάτων, το κόστος της μηχανικής ανακύκλωσης αυξάνει σημαντικά και επομένως εναλλακτικές μέθοδοι αξιοποίησης, όπως η ανάκτηση ενέργειας και η χημική ανακύκλωση ανατροφοδοσίας εμφανίζονται ανταγωνιστικές.

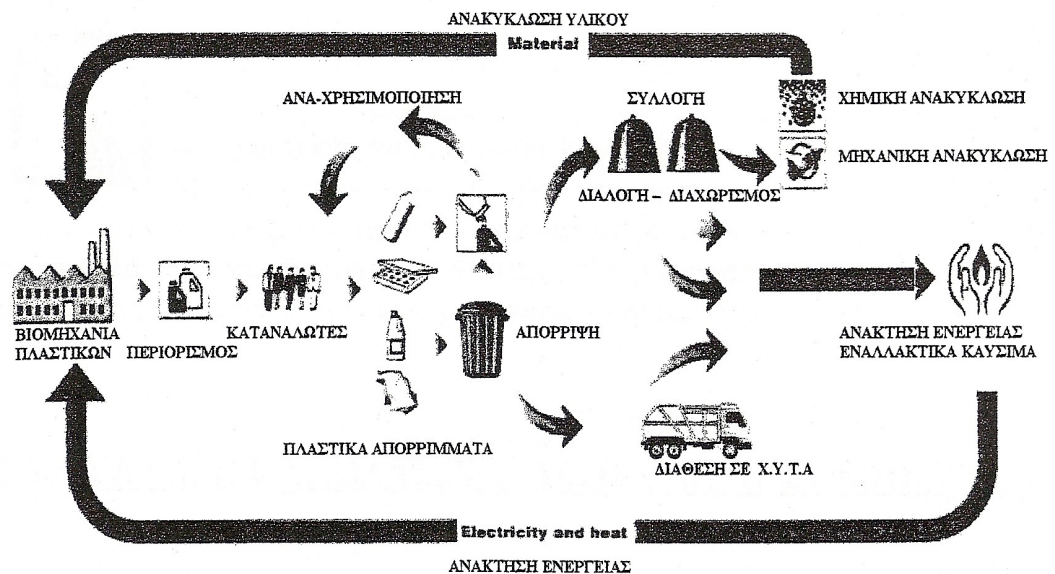
## 6.2 ΣΤΟΧΟΙ ΣΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ

Η ανάγκη για αποτελεσματική διαχείριση και αξιοποίηση των παραγόμενων πλαστικών απορριμμάτων, γεγονός που θα επιφέρει περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη, αποτελεί πλέον συνείδηση σε όλους. Σε όλα τα προηγμένα κράτη, οι κρατικοί οργανισμοί και οι καταναλωτές από τη μια πλευρά και οι βιομηχανίες πλαστικών από την άλλη, αρχίζουν να συμφωνούν στην υιοθέτηση μιας σύγχρονης πολιτικής αντιμετώπισης των πλαστικών απορριμμάτων, μέσω ενός ολοκληρωμένου και αναβαθμισμένου συστήματος διαχείρισης.

Η επιτυχία ενός τέτοιου αναβαθμισμένου συστήματος διαχείρισης πλαστικών απορριμμάτων βασίζεται στην επίτευξη των παρακάτω στόχων:

- Προσπάθεια περιορισμού των παραγόμενων πλαστικών απορριμμάτων, μέσω περιορισμού στις χρησιμοποιούμενες ποσότητες πλαστικών υλών, αλλά με την εφαρμογή του συστήματος της αναχρησιμοποίησης.
- Αποτελεσματική συλλογή και διαχωρισμός των πλαστικών από τα υπόλοιπα στέρεα απορρίμματα.
- Μεγιστοποίηση της ανάκτησης και αξιοποίησης των πλαστικών απορριμμάτων με επιλογή της αποδοτικότερης μεθόδου ανακύκλωσης.

Στο παρακάτω (Σχήμα 6.2.α) απεικονίζεται η μορφή ενός τέτοιου συστήματος διαχείρισης πλαστικών απορριμμάτων, του οποίου η βασική ( κεντρική) φιλοσοφία είναι η επιλογή της βέλτιστης κάθε φορά μεθόδου διάθεσης των απορριμμάτων, με ανάλογα την προέλευση, το τύπο και την ποιότητα τους.



Σχήμα 6.2.α Ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης πλαστικών απορριμμάτων.

## 6.3 ΣΥΛΛΟΓΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ

Η συλλογή και ο διαχωρισμός των πλαστικών από το ρεύμα των στέρεων απορριμμάτων αποτελεί, βασικό στόχο στα πλαίσια της διαχείρισης των πλαστικών απορριμμάτων. Πιο συγκεκριμένα, η συλλογή και ο επιτυχής διαχωρισμός των πλαστικών από τα υπόλοιπα στέρεα απορρίμματα, αποτελεί καθοριστικό παράγοντα επιτυχίας, για οποιαδήποτε περαιτέρω αξιοποίηση τους. Η συλλογή και ο διαχωρισμός πλαστικών απορριμμάτων από συγκεκριμένου τύπου εφαρμογές, καθώς και αυτών που προκύπτουν κατά τη βιομηχανική παραγωγή (απορρίμματα παραγωγής), είναι σχετικά εύκολη διαδικασία. Αντίθετα, η συλλογή και ο διαχωρισμός των πλαστικών απορριμμάτων από τυχαία μίγματα με άλλα υλικά (οικιακά απορρίμματα), αποτελούν εξαιρετικά επίμονες και συχνά απαγορευτικές διαδικασίες. Έτσι, καθώς το μεγαλύτερο μέρος των πλαστικών απορριμμάτων, που συλλέγονται από τα δημοτικά απορρίμματα ανήκουν στη κατηγορία μίγματα πλαστικών, ο διαχωρισμός τους και γενικά η αξιοποίηση τους είναι δυσχερή.

Σε πολλές περιπτώσεις, οι δυσχερείς συνθήκες συλλογής και διαχωρισμού δεν είναι κατανοητές από το ευρύ κοινό ή ακόμα και τις κυβερνήσεις, που θεωρούν ότι η λύση για την βελτίωση των επιπέδων αξιοποίησης στα πλαστικά βρίσκεται απλά και μόνο στην αύξηση του ποσοστού συλλογής και στον αποδοτικό διαχωρισμό τους. Η προσέγγιση αυτή έχει οδηγήσει πολλές χώρες στην υιοθέτηση πολύπλοκων συστημάτων (διαδικασιών) συλλογής και διαχωρισμού, τα οποία ενώ προσφέρουν σχετικά υψηλά επίπεδα ανάκτησης, τις περισσότερες φορές οδηγούν σε απαγορευτικά υψηλό τελικό κόστος. Προκύπτουν έτσι, ανακυκλωμένα πλαστικά προϊόντα με υψηλές μη ανταγωνιστικές τιμές και με άμεση συνέπεια την αδυναμία διάθεσης τους στην αγορά.

Η βασικότερη μέθοδος συλλογής και διαχωρισμού των πλαστικών απορριμμάτων, οι οποία έχει ευρεία αποδοχή:

- **Διαλογή στη πηγή:** Σε αυτή τη περίπτωση, η συλλογή και ο διαχωρισμός των πλαστικών απορριμμάτων, πραγματοποιούνται επιτόπου, δηλαδή στα σημεία όπου τα απορρίμματα προκύπτουν.

## 6.4 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ

Η ανάγκη για αποτελεσματική διάθεση και αξιοποίηση των πλαστικών από το ρεύμα των στέρεων απορριμμάτων, αποτελεί πλέον βασικό παράγοντα ανησυχίας και ενδιαφέροντος τα τελευταία χρόνια. Μια σειρά από κανονισμούς, οδηγίες και νομοθετικές ρυθμίσεις σε διεθνή και εθνικό επίπεδο, καθώς και σημαντικές ερευνητικές προσπάθειες στον τομέα αυτό, έρχονται να επιβεβαιώσουν την παραπάνω τάση. Παρόλο που στις μέρες μας, υπάρχει εμπειρία δεκαετιών στην παραγωγή και εφαρμογή των πλαστικών υλικών, οι προσπάθειες για αξιοποίηση των πλαστικών μετά την ωφέλιμη χρήσης τους έχουν πρόσφατη ιστορία.

Βέβαια η εφαρμογή τέτοιων τεχνολογιών αξιοποίησης πλαστικών απορριμμάτων προϋποθέτει την αντιμετώπιση διάφορων προβλημάτων τα σημαντικότερα των οποίων είναι:

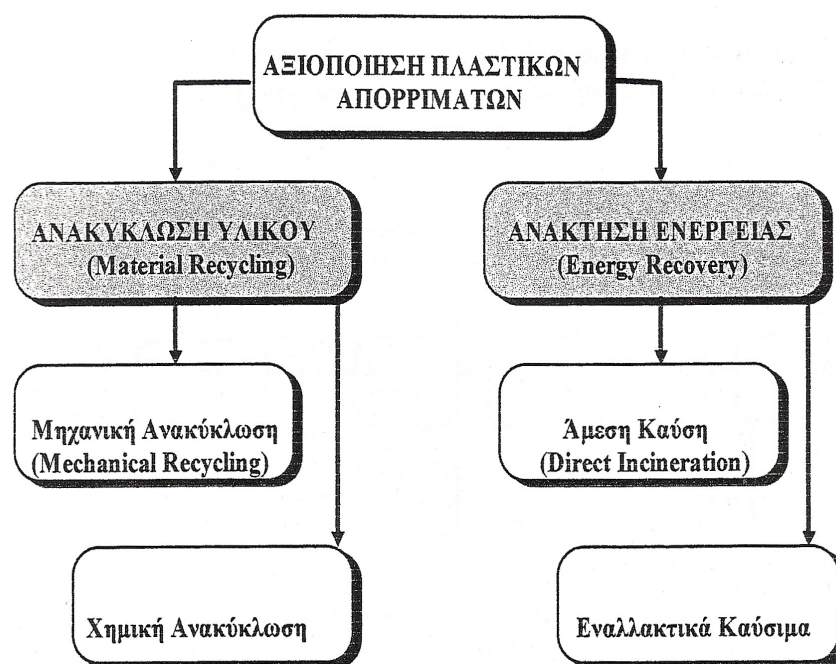
- 1) Η ανάπτυξη αποτελεσματικών μεθόδων συλλογής και διαχωρισμού των πλαστικών απορριμμάτων.
- 2) Η εύρεση οικονομικών και αποδοτικών μεθόδων αξιοποίησης τους.
- 3) Ανάπτυξη αγορών και αποδοτικών μεθόδων αξιοποίησης τους.
- 4) Η ανάπτυξη πρότυπων για τον έλεγχο ποιότητας των ανακυκλωμένων υλικών.



Στα πλαίσια της αξιοποίησης των πλαστικών απορριμμάτων δυο είναι οι βασικές εναλλακτικές προσεγγίσεις που εφαρμόζονται διεθνώς:

- 1.Ανακύκλωση Υλικού (Material Recycling).
- 2.Ανακτηση Ενέργειας ( Energy Recovery).

Η πρώτη προσέγγιση περιλαμβάνει την επανεπεξεργασία των πλαστικών απορριμμάτων στα πλαίσια κάποιας παραγωγικής διαδικασίας με στόχο, είτε τη "γένεση " ενός νέου κύκλου ζωής στο υλικό, είτε την παραγωγή χρήσιμων χημικών απορριμμάτων για την παραγωγή ενέργειας μέσω της καύσης τους. Στο παρακάτω (Σχήμα 6.4.α) απεικονίζονται οι δυο βασικές εναλλακτικές πορείες αξιοποίησης των πλαστικών απορριμμάτων με τις μεθόδους που η κάθε μια περιλαμβάνει.

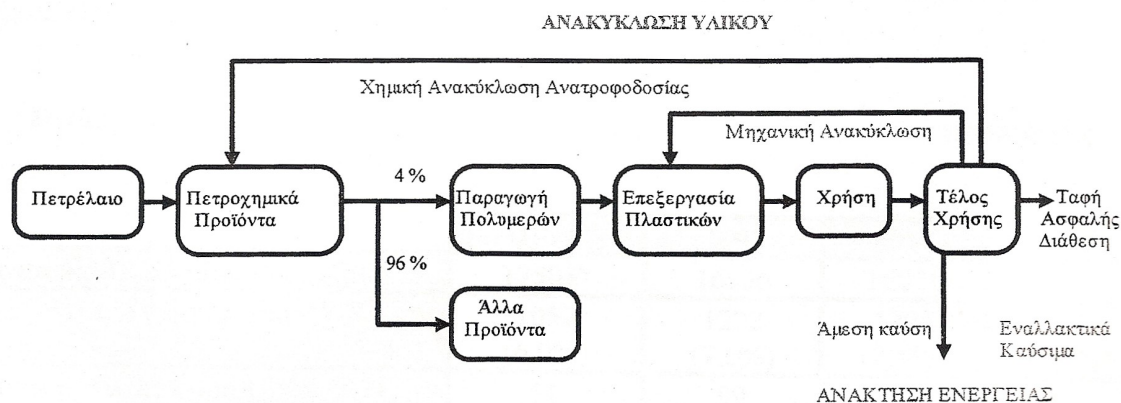


Σχήμα 6.4.α Παρουσίαση βασικών προσεγγίσεων και μεθόδων αξιοποίησης πλαστικών απορριμμάτων

**Μηχανική Ανακύκλωση :** Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την επανεπεξεργασία των πλαστικών απορριμμάτων με φυσικές μεθόδους ( χωρίς μεταβολή της χημικής τους δομής ), και έτσι τη μετατροπή τους σε χρήσιμα πλαστικά προϊόντα με νέο κύκλο ζωής. Η επιλογή της μηχανικής ανακύκλωσης παραμένει η περισσότερο αξιόπιστη, περιβαλλοντολογικά φιλική και οικονομικά συμφέρουσα μέθοδος, για την αξιοποίηση πλαστικών απορριμμάτων. Σε τομείς όπως ο βιομηχανικός, η μέθοδος αυτή έχει καθολική εφαρμογή, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων από καθαρά ( μη μολυσμένα), ομοιογενή πλαστικά απορρίμματα.

**Χημική Ανακύκλωση Ανατροφοδοσίας :** Η ανακύκλωση αυτής της κατηγορίας, περιλαμβάνει την διάσπαση των αλυσίδων των πλαστικών απορριμμάτων, μετατρέποντας τα σε χρήσιμα πετροχημικά προϊόντα, τα οποία εκτός των άλλων μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την παραγωγή νέων πλαστικών.

Στο παρακάτω (Σχήμα 6.4.β) απεικονίζεται ο ρόλος των μεθόδων διαχείρισης και αξιοποίησης (ανακύκλωσης) στη διάρκεια κύκλου ζωής των πλαστικών υλικών.



Σχήμα 6.4.β Ο ρόλος των μεθόδων διαχείρισης πλαστικών απορριμμάτων στο κύκλο ζωής των πολυμερικών υλικών.

**Άμεση καύση:** Η άμεση καύση περιλαμβάνει τις διαδικασίες αποτέφρωσης των πλαστικών απορριμμάτων με στόχο την παραγωγή και ανάκτηση ενέργειας, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παροχή θέρμανσης και ηλεκτρισμού σε κατοικίες και βιομηχανίες.

Ο Πίνακας 6.4.α, που ακολουθεί συμπληρώνει την εικόνα της ανάκτησης των πλαστικών στη Δ. Ευρώπη, με βάση τις παραπάνω εναλλακτικές μεθόδους αξιοποίησης. Είναι φανερό η αυξητική τάση, τόσο στη μηχανική ανακύκλωση, όσος και στην χημική ανακύκλωση ανατροφοδοσίας.

	1994	1995	1996	1997
<b>Συνολικά Πλαστικά Απορρίμματα</b>	17505*	16056	16871	17504
<b>Μηχανική Ανακύκλωση</b>	1057 (6,0%)	1222 (7,6%)	1320 (7,8%)	1476 (8,4%)
<b>Χημική Ανακύκλωση</b>	51 (0,3%)	99 (0,6%)	251 (1,5%)	334 (1,9%)
<b>Ανάκτηση Ενέργειας</b>	2348 (13,4%)	2698 (16,8%)	2496 (14,8%)	2585 (14,8%)
<b>Συνολική Ανάκτηση</b>	<b>20 %</b>	<b>26 %</b>	<b>25 %</b>	<b>25 %</b>

\*(σε χιλιάδες Τόνους)

Πίνακας 6.4.α Ανάκτηση πλαστικών απορριμμάτων στη Δ. Ευρώπη με τις διάφορες εναλλακτικές μεθόδους αξιοποίησης.

### 6.4.1 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΑΝΑ ΤΟΜΕΑ

**Αγροτικός τομέας:** Στη Δ. Ευρώπη, την τελευταία δεκαετία περίπου το 30% των παραγόμενων πλαστικών απορριμμάτων από αγροτικές εφαρμογές ανακυκλώθηκαν με την επιλογή της μηχανικής ανακύκλωσης, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για την καύση ήταν μόνο στο 3%.

**Κατασκευαστικός τομέας:** Η σχετικά μεγάλη διάρκεια ζωής των πλαστικών προϊόντων στις κατασκευαστικές εφαρμογές, η μεγάλη γεωγραφική κατανομή τους και το γεγονός ότι βρίσκονται σε μείγμα με άλλα μη πλαστικά υλικά, περιορίζουν σημαντικά τα επίπεδα αξιοποίησης των πλαστικών απορριμμάτων στο συγκεκριμένο τομέα.

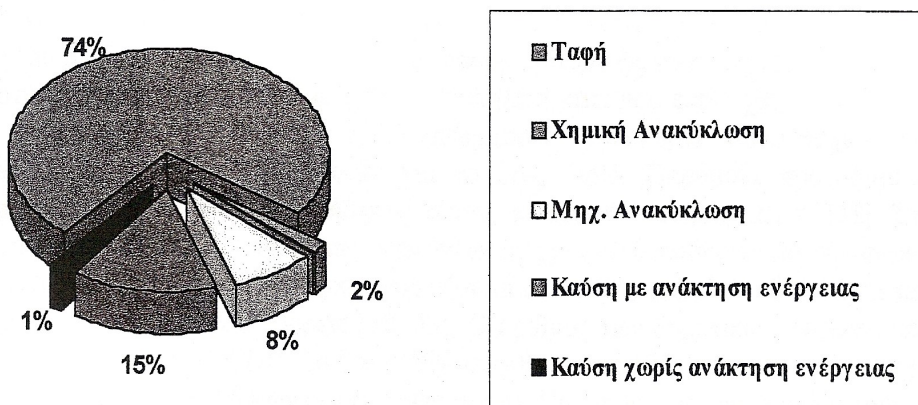
**Νοικοκυριά:** Τα οικιακά απορρίμματα αποτελούν πάνω από το 60% του συνόλου των παραγόμενων πλαστικών απορριμμάτων και γι αυτό η αξιοποίηση τους έχει μεγάλη σημασία. Όλες οι εφαρμοζόμενες εναλλακτικές πορείες χρησιμοποιούνται για την αξιοποίηση ποσοστού των οικιακών πλαστικών απορριμμάτων.

**Βιομηχανικός τομέας:** Ο τομέας αυτός παραμένει η μεγαλύτερη πηγή πλαστικών απορριμμάτων, για την επιλογή της μηχανικής ανακύκλωσης. Αναμένεται ότι το έτος 2008 στη Δ. Ευρώπη ο ρυθμός της μηχανικής ανακύκλωσης θα ανέλθει στο 24% του συνολικού παραγόμενων πλαστικών απορριμμάτων.

Στο παρακάτω (Σχήμα 6.4.1.α) ολοκληρώνει την εικόνα σχετικά με τον τρόπο διάθεσης ή αξιοποίησης των πλαστικών απορριμμάτων ανά τομέα την τελευταία 10ετία.

#### Βιομηχανικός Τομέας

#### Νοικοκυριά - Οικιακά Απορρίμματα



#### Συνολική Εικόνα

Σχήμα 6.4.1.α Διάθεση πλαστικών απορριμμάτων ανά τομέα.

## 6.5 ΔΙΕΘΝΗ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ

Η κατάσταση που επικρατεί στις χώρες του εξωτερικού παρουσιάζει μια εικόνα αρκετά διαφοροποιημένη από αυτή της Ελλάδας. Η ανακύκλωση πλαστικών εφαρμόζεται σε μεγάλη κλίμακα, ενώ έχουν τεθεί υψηλοί στόχοι όσον αφορά τα ποσοστά ανάκτησης.

Μέχρι σήμερα, στο πρόβλημα αντιμετώπισης του προβλήματος διαχειρίσεις πλαστικών απορριμμάτων, δεν υπάρχει μια καθολικά εφαρμοσμένη φιλοσοφία. Αντίθετα κάθε χώρα ξεχωριστά, εφαρμόζει ξεχωριστή πολιτική και μεθοδολογία- πρόβλημα διαχειρίσεις, επιδιώκοντας σταδιακά να περιοριστεί ή καλύτερα να ελέγξει το πρόβλημα. Στον Πίνακα 6.5.α δίνονται οι ρυθμοί ανακύκλωσης των πλαστικών απορριμμάτων συσκευασίας για τις χώρες της Δ. Ευρώπης.

Ρυθμός Ανακύκλωσης	Χώρες
15 % +	Γερμανία, Αυστρία, Ελβετία
10-14 %	Βέλγιο, Λουξεμβούργο, Ολλανδία, Δανία, Σουηδία, Γαλλία
5-9 %	Φιλανδία, Ιταλία Ισπανία, Νορβηγία, Μεγάλη Βρετανία
0-4 %	Ελλάδα, Ιρλανδία, Πορτογαλία

Πίνακα 6.5.α Ρυθμοί ανακύκλωσης πλαστικών απορριμμάτων συσκευασίας σε χώρες Δ. Ευρώπης.

Η ανακύκλωση σε βιομηχανικό επίπεδο έχει καθιερωθεί αν και κανείς δεν γνωρίζει με βεβαιότητα ποσά πλαστικά ανακυκλώνονται με βιομηχανικές διεργασίες ή μέσω καύσης.

## 6.6 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Σε επίπεδο χώρας έχουν καταγράψει 5000 χώροι εναποθέτησης απορριμμάτων (χωματερές), το 70% των οποίων είναι ανεξέλεγκτοι και δέχονται το 35% του συνολικού βάρους των απορριμμάτων. Σε μελέτη της Ελληνικής Εταιρίας Τοπικής Ανάπτυξης και Αυτοδιοίκησης (ΕΕΤΑΑ) αναφέρεται ότι το στοιχείο που εντυπωσιάζει είναι αυτό της αναλογίας, περίπου ένα προς ένα, του αριθμού των χωρών εναποθέτησης απορριμμάτων και του αριθμού των Οργανισμών Τοπικής Αυτοδιοίκησης (ΟΤΑ) στην Ελλάδα. Το μεγάλο πρόβλημα είναι η εξέρευση χωρών εναποθέτησης και διαλογής στέρεων απορριμμάτων και άλλων μεθόδων διάθεσης.

Το 1997 σε ημερίδα του ΤΕΕ/ΤΚΜ με θέμα Ανακύκλωση έγινε εκτενής συζήτηση σε προγράμματα συλλογής διαχειρίσεις πλαστικών απορριμμάτων από τα στέρεα οικιακά απόβλητα και τις προοπτικές και εμπόδια της βιομηχανικής ανακύκλωσης. Οι ομιλητές αναφέρθηκαν στα αιτία των αργών ρυθμών εξέλιξης όσον αφορά τις τεχνολογίες ανακύκλωσης στη χώρα μας. Συγκεκριμένα:

- Ανεπάρκεια ολοκληρωμένου κεντρικού σχεδιασμού διαχειρίσεις στέρεων απόβλητων, αλλά και περιφερειακού σχεδιασμού από τοπικές και περιφερειακές αρχές.
- Η έλλειψη επαρκών οικονομικών πόρων για την εκτέλεση έργων και προμήθεια εξοπλισμού.
- Η μικρή συμμετοχή του ανθρώπινου κοινωνικού παράγοντα στα σχέδια διαχειρίσεις απορριμμάτων.

Τέλος οι εργασίες της ημερίδας έκλεισαν καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι ανακυκλώνοντας τα στέρεα απορρίμματα επιβαρύνεται το περιβάλλον, εξοικονομούνται πρώτες ύλες, συνάλλαγμα και ενέργεια, στηρίζεται η οικονομία της χώρας, αυξάνεται ο χρόνος ζωής των χωρών διάθεσης, καλυτερεύει την δημόσια υγεία και η ποιότητα ζωής.

Φυσικά αξίζει να σημειωθεί ότι τα τελευταία χρόνια οι αναλύσεις δείχνουν ότι τα ποσοστά ανακύκλωσης απορριμμάτων στην Ελλάδα δεν είναι καθόλου ευκαταφρόνητα, όσον αφορά τα υλικά αλουμίνιο, χαρτί και γυαλί, αλλά η ανακύκλωση των πλαστικών βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο. Παρόλα αυτά οι σχετικά λίγες αναλύσεις με στόχο τον προσδιορισμό του ποσοστού των πλαστικών απορριμμάτων στα στέρεα απορρίμματα. Οι περισσότερες έχουν διεξαχθεί σε διαφορετικές περιοχές της χώρας, με αποτέλεσμα να μην είναι διαθέσιμα συγκριτικά στοιχεία. Στο παρακάτω Πίνακα 6.5.1.α, παρατίθεται ενδεικτικά κάποια αποτελέσματα από τις ελάχιστες προσπάθειες προσδιορισμού της σύστασης των πλαστικών απορριμμάτων και αφορούν διάφορους δήμους της Ελληνικής επικράτειας

	PE	PET	PVC	Λοιπά	Σύνολο Πλαστικών
Περιοχή Θεσσαλονίκης 1 εκατ. Κάτοικοι (1986)	-*	-	-	-	7,2 %
Δήμος Ηρακλείου 115.000 Κάτοικοι (1987)	-	-	-	-	14,3 %
Δήμος Ρόδου 45.000 Κάτοικοι (1988)	-	-	-	-	11,7 %
Δήμος Κω 15.000 Κάτοικοι (1989)	4,8 %	1,2 %	1,4 %	3,5 %	10,9 %
Δήμος Χανίων 50.000 Κάτοικοι (1990)	5,6 %	0,2 %	0,1 %	2,4 %	8,3 %
Δήμος Καλαμάτας 60.000 Κάτοικοι (1992)	5,1 %	0,3 %	0,1 %	1,9 %	7,4 %
Δήμος Νάξου(1994)	4,4 %	1,5 %	0,6 %	2,9 %	9,4 %

\* Δεν υπάρχουν συγκεντρωτικά στοιχεία)

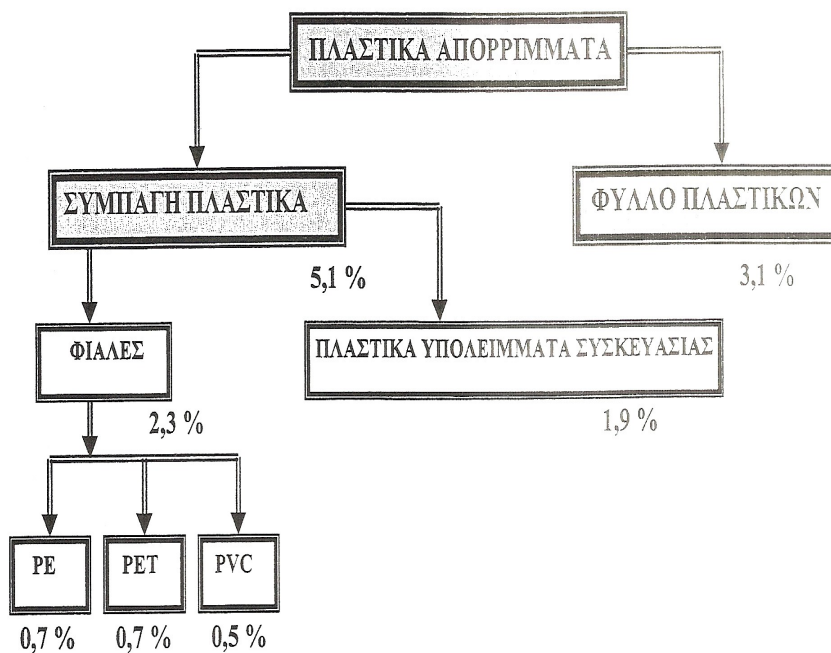
Πίνακα 6.5.1.α Ποιοτική σύσταση πλαστικών απορριμμάτων σε δήμους της επικράτειας.

Ήδη στην Ελλάδα από πολλά χρόνια έχει αναπτυχθεί ανεπίσημα δραστηριότητα ανακύκλωσης παλαιών χρησιμοποιημένων πλαστικών υλικών, τόσο ως αποκλειστική δραστηριότητα βιοτεχνιών και βιομηχανιών όσο και ως συμπληρωματική κάποιων μεγάλων δήμων.

Το 1990 ιδρύθηκε η Ένωση Ανακύκλωσης Πλαστικών. Ο πυρήνας της ένωσης είναι εταιρίες που ασχολούνται με την παραγωγή και εμπορία πλαστικών ειδών με σκοπούς όπως:

- Η πληροφόρηση των μελών της και τρίτων για στην τεχνολογία ανακύκλωσης. Δηλαδή για τα στάδια συλλογής, διαχειρίσεις και ανάκτησης πλαστικών υλών και αντικειμένων.
- Η διάδοση και η εφαρμογή της ανακύκλωσης στην Ελλάδα με σκοπό την παραγωγή δευτερογενών προϊόντων ή της ανάκτησης ενέργειας.
- Η εκπροσώπηση και η συμμετοχή σε Ελληνικούς και Διεθνείς οργανισμούς ενώσεις και σωματεία που έχουν συγγενείς στόχους.

Επιπρόσθετα η Ελληνική εταιρία Ανάκτησης/Ανακύκλωσης αντίστοιχη της Ευρωπαϊκής ERRA πρόσφατα, σε συνεργασία με τους Δήμους Αμαρουσίου και Βριλησίων, έχει αποφασίσει και ήδη προχωρήσει στην υλοποίηση έργου-οδηγού για την ανάκτηση και ανακύκλωση των υλικών συσκευασίας που απορρίπτονται στα ΣΔΑ. Ήδη το πρώτο σκέλος αυτού του προγράμματος είναι μια αξιολογη ανάλυση του κλάσματος των πλαστικών απορριμμάτων, που δίνονται στο παρακάτω (Σχήμα 6.5.1.α).



Σχήμα 6.5.1.α Ανάλυση πλαστικών απορριμμάτων περιοχής έργου Ε.Ε.Α.Α

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, το συνολικό ποσοστό των αστικών πλαστικών απορριμμάτων φτάνει 8,2 %, το οποίο ανέρχεται σε συμφωνία και με παρόμοιες μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί σε άλλες περιοχές της Ελλάδας και στις οποίες το ποσοστό των πλαστικών απορριμμάτων προσεγγίζει το 10%κβ. Τα επίπεδα αξιοποίησης των πλαστικών απορριμμάτων στην χώρα βρίσκεται στο πολύ χαμηλό επίπεδο 1-2 %, πολύ μακριά από το μέσο όρο των χωρών της Δ. Ευρώπης .

Παράλληλα με τα άνωθι η πολιτεία θεσπίζει σταδιακά το νομοθετικό υπόβαθρο υποστυλώσεις των δραστηριοτήτων ανακύκλωσης. Χαρακτηριστικά το 2001 ψηφίζεται ο νόμος 2939/01 περί << συσκευασιών και Εναλλακτικής Διαχειρίσεις των συσκευασιών μα άλλων προϊόντων >>. Ο νόμος αυτός ουσιαστικά καθιστά υποχρεωτική την εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών στη χώρα μας και εναρμονίζει την εθνική μας νομοθεσία με αυτή της Ευρωπαϊκής Ένωσης και ειδικότερα με την οδηγία 94/62.

Συνοπτικά ο νόμος προβλέπει τη θέσπιση μέτρων για:

- Τη διαχείριση πλαστικών συσκευασιών και κατάλοιπων παραγωγής, με στόχο την αξιοποίησή τους.
- Τον καθορισμό ποσοτικών στόχων για την ανακύκλωση, καθώς και μεσοπρόθεμων ή/και μακροπρόθεσμων Είτε χρονικών ορίων.
- Το σχεδιασμό και την καθιέρωση συστημάτων συλλογής και αξιοποίησης με την συμβολή των εμπλεκόμενων μερών.
- Πρόβλεψη σήμανσης συσκευασιών.
- Το διαχωρισμό των απόβλητων στην πηγή, που εξασφαλίζει υψηλό επίπεδο ανακύκλωσης και ανάκτησης υλικών.
- Την πρόβλεψη τυποποίησης των ανακυκλώσιμων.

Με βάση τον παραπάνω νόμο νομικά υπόχρεοι είναι οι προμηθευτές πρώτων υλών για συσκευασίες, οι κατασκευαστές πλαστικών συσκευασίας, και οι διακινητές συσκευασμένων προϊόντων. Η νομική τους υποχρέωση εκπληρώνεται με την υπογραφή σύμβασης συμμετοχής στο εγκεκριμένο σύστημα συλλογικής εναλλακτικής διαχειρίσεις που οργανώνει η ΕΕΤΑΑ. Είτε με την έγκριση από το ΥΠΕΧΩΔΕ ατομικού συστήματος εναλλακτικής διαχειρίσεις.

## **6.7 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΤΗΝ Ε.Ε.**

Η κοινοτική προσέγγιση στη διαχείριση των απορριμμάτων συζητήθηκε κατά τη συνέλευση της Ευρωβουλής, με τίτλο "A community strategy for waste management". Η κοινότητα εξέθεσε τρεις βασικές περιοχές δράσης:

- Προσπάθεια μείωσης των απορριμμάτων στην πηγή.
- Ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση.
- Ασφαλής απόρριψη των μη ανακτήσιμων υπολειμμάτων.

Με αντικειμενικούς σκοπούς τον περιορισμό της ποσότητας των απορριμμάτων και την ανακύκλωση τους, η Ε.Ε. Ετοίμασε σχέδιο πρότασης οδηγιών για τη συσκευασία και την παραγωγή απορριμμάτων από αυτή. Σύμφωνα με το σχέδιο, τα κράτη – μέλη πρέπει να λάβουν σειρά μέτρων ώστε σε μια δεκαετία να περιοριστούν την μέση κατανάλωση σε υλικά συσκευασίας.

## **6.8 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ**

Οι δαπάνες της ανακυκλώσεως χωρίζονται σε δυο κατηγορίες :

- Δαπάνες που αφορούν την κοινότητα.
- Δαπάνες που αφορούν τους υπεύθυνους , για την ανάκτηση , φορείς.

Παράλληλα θα πρέπει, όταν μελετώνται οι αγορές των ανακυκλωμένων, να μην λησμονείται το γεγονός ότι το δευτερογενές προϊόν επιβάλλεται να είναι εφάμιλλο του παρθένου υλικού σε ποιότητα και τιμή, γι στην οικονομική βιωσιμότητα της ανακύκλωσης .

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 6

### Ελληνική Βιβλιογραφία

- 1) Κ.ΜΠΟΥΤΙΝΑΣ,ΜΑΤΡΩΝΑΛΕΖΚΙΔΟΥ"ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ",ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2001
- 2) ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ ΠΟΛΕΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ "ΕΓΧΕΙΡΙΔΙΟ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΤΩΝ ΟΙΚΙΑΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ"ΑΘΗΝΑ 1998
- 3) Φ.ΡΗΓΑΣ "ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ",ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΕΜΠ 1997
- 4) ΕΝΙΑΙΟΣ ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ ΔΗΜΩΝ ΚΑΙ ΚΟΙΝΟΤΗΤΩΝ ΝΟΜΟΥ ΑΤΤΙΚΗΣ"ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΤΟΥ ΕΣΔΚΝΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ ΚΑΙ Η ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ ΤΟΥ" ΕΣΔΚΝΑ 1996

### Ξένα Βιβλιογραφία

- 5) R.J.EHRING,"PLASTIC RECYCLING: PRODUCTS AND PROCESSES",NEY YORK 1992
- 6) ATTILIO L.BISSIO AND MARINO XANTHOS,"HOW TO MANAGE PLASTIC WASTE TECHNOLOGY AND MARKET OPPORTUNITIES"1995
- 7) J.LEAVERSUCH,"MODERN PLASTIC INTERNATIONAL"1987

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7**

## **ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ**



## 7.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ

Στις μέρες μας έχει πλέον αναπτυχθεί μεγάλος αριθμός τεχνολογιών ανακύκλωσης (αξιοποίησης) των πλαστικών απορριμμάτων, όλες από αυτές εφαρμόζονται ήδη στην πράξη με σχετική επιτυχία. Άμεσα στις διάφορες αυτές τεχνολογίες ανακύκλωσης, υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές οι οποίες κυρίως αφορούν:

- Τη βασική διάφορα αντιμετώπισης των πλαστικών απορριμμάτων.
- Τις διαφορές στις εφαρμοζόμενες διεργασίες και τον εξοπλισμό.
- Το τελικό αποτέλεσμα, δηλαδή άξια του τελικού προϊόντος.
- Την οικονομικότητα.
- Την απόδοση.

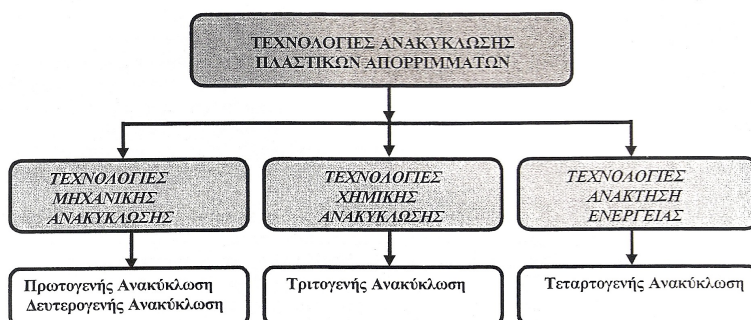
Επομένως οι τεχνολογίες ανακύκλωσης μπορούν να ενταχθούν στις παρακάτω γνωστές κατηγορίες:

1. Τεχνολογίες Μηχανικής Ανακύκλωσης.
2. Τεχνολογίες Χημικής Ανακύκλωση Τροφοδοσίας.
3. Τεχνολογίες Ανάκτησης Ενέργειας (Μέσω καύσης ή με μορφή εναλλακτικού καύσιμου).

Παραλλαγή της παραπάνω κατηγοριοποίησης, σε πολλά διεθνή συγγράμματα, είναι αυτή που διαχωρίζει την ανακύκλωση πλαστικών απορριμμάτων σε:

1. Πρωτογενείς Ανακύκλωση.
2. Δευτερογενής Ανακύκλωση.
3. Τριτογενής Ανακύκλωση (Χημική).
4. Τεταρτογενή Ανακύκλωση.

Στην, ουσια, η πρωτογενή και η δευτερογενή ανακύκλωση, αναφέρονται σε τεχνολογίες μηχανικής ανακύκλωσης, με μόνη μεταξύ τους διάφορα τον τύπο πλαστικών απορριμμάτων, που η κάθε μια αντιμετωπίζει. Η τριτογενής ανακύκλωση αναφέρεται σε τεχνολογίες χημικής ανακύκλωσης ανατροφοδοσίας, ενώ τέλος, η τεταρτογενής ανακύκλωση αφορά τεχνολογίες ανάκτησης ενέργειας μέσω καύσης. Η κατηγοριοποίηση των τεχνολογιών ανακύκλωσης των πλαστικών απορριμμάτων, παρουσιάζεται στο (Σχήμα 7.1.α).



Σχήμα 7.1.α Κατηγοριοποίηση τεχνολογιών ανακύκλωσης πλαστικών απορριμμάτων.

## 7.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ-ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ.

Η πρωτογενής ανακύκλωση, περιλαμβάνει τη μηχανική ανακύκλωση πλαστικών απορριμμάτων, που προκύπτουν από τις διαδικασίες βιομηχανικής επεξεργασίας και παραγωγής, τελικών προϊόντων. Τέτοιου είδους απορρίμματα, που συνήθως αποκαλούνται υπολείμματα παραγωγής (production scrap), είναι υπολείμματα από διαδικασίες έγχυσης και θερμομόρφωσης, καθώς και υλικό, που προκύπτει κατά την έναρξη ή τον τερματισμό της λειτουργίας μηχανημάτων εκβολής. Στη συγκεκριμένη κατηγορία μηχανικής ανακύκλωσης, οι τεχνολογίες αξιοποίησης προσβλέπουν συνήθως, στην αναχρησιμοποίηση των υπολειμμάτων αυτών στις διαδικασίες από τις οποίες προέκυψαν, είτε με ανάμειξη τους σε κάποιο (μικρό σχετικό) ποσοστό με παρθένο υλικό, είτε με νέα ξεχωριστή επεξεργασία. Οι τεχνολογίες αυτές, εφαρμόζονται άμεσα από τις βιομηχανίες παραγωγής πλαστικών προϊόντων, δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερα προβλήματα, έχουν χαμηλές απαιτήσεις και σε γενικές γραμμές προσφέρουν σημαντικά οικονομικά οφέλη. Τα μεγάλα εξάλλου πλεονεκτήματα στην περίπτωση της πρωτογενούς ανακύκλωσης, είναι ότι ο παραγωγός γνωρίζει ακριβώς τη σύνθεση και την ποιότητα του προς ανακύκλωση (αναχρησιμοποίηση) πλαστικού υπολείμματος, καθώς επίσης και το γεγονός ότι το πλαστικό υπόλειμμα, είναι προσαρμοσμένο στις απαιτήσεις της αρχικής εφαρμογής που θα ξαναχρησιμοποιηθεί.

Τα παραπάνω γίνεται σαφές, ότι η πρωτογενής ανακύκλωση, συγκριτικά με τις άλλες κατηγορίες, αποτελεί :

1. Την οικονομικότερη.
2. Την ευκολότερη εφαρμόσιμη.
3. Την αποδοτικότερη
4. Την περισσότερο οικονομικά φιλική επιλογή, αξιοποίησης των πλαστικών απορριμμάτων.

Η συνηθέστερη πρακτική για τα απορρίμματα παραγωγής είναι η ανάμειξη τους σε μικρά ποσοστά με παρθένο υλικό, ώστε η επίδραση τους στην τελική ποιότητα του προϊόντος να είναι αμελητέα. Τα ποσοστά ανέρχονται συνήθως στο 25-30%. Εναλλακτικά, είναι δυνατή η επανεπεξεργασία τους σε ποσοστό 100%, συνήθως σε δευτερογενής εφαρμογές. Στη συγκεκριμένη περίπτωση στόχος παραμένει η μετατροπή των καθαρών υπολειμμάτων σε τελικά προϊόντα με χαρακτηριστικά και ιδιότητες ισοδύναμες ή σχεδόν ισοδύναμες με αυτές των προϊόντων από παρθένο υλικό. Η νέα επεξεργασία των υπολειμμάτων παραγωγής μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις διαφορετικές επιλογές : on-line, off line διεργασίας ή τη διεργασία κοινής αξιοποίησης.

- On-line επαν-επεξεργασία περιλαμβάνει την ανατροφοδότηση του υπολείμματος πίσω στη παραγωγική διαδικασία από την οποία προήλθε με ανάμειξη του με παρθένο υλικό. Το πλεονέκτημα αυτής της επιλογής, είναι ότι γίνεται άμεση επαναχρησιμοποίηση των υπολειμμάτων (scrap) χωρίς κόστος επιπλέον χειρισμών.
- Στη περίπτωση της Off line επαν-επεξεργασία, το πλαστικό απόρριμμα συλλέγεται, αποθηκεύεται και χρησιμοποιείται – αξιοποιείται σε επομένη φάση. Έτσι όμως απαιτούνται επιπλέον διαδικασίες χειρισμών, αποθήκευσης.
- Στην περίπτωση της κοινής αξιοποίησης των υπολειμμάτων παραγωγής αναφέρεται σε μονάδες ανακύκλωσης που λειτουργούν ανεξάρτητα και μπορούν να λαμβάνουν υλικό από πολλές πηγές.

Τέλος, μια εναλλακτική προσέγγιση πρωτογενούς ανακύκλωσης, που τα τελευταία χρόνια εφαρμόζεται με επιτυχία, είναι η μηχανική χρησιμοποίηση του προς ανακύκλωση υλικού στην παραγωγή πολυστρωματικών προϊόντων, όπου το ανακυκλωμένο υλικό συμμετέχει ως εσωτερικό στρώμα, προσφέροντας βέβαια σημαντική μείωση κόστους.

## 7.2.1 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΕΚΤΟΣ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΩΝ

Τα εκτός προδιαγραφών ή ελαττωματικά πλαστικά αντικείμενα μιας μονάδας παραγωγής πλαστικών λόγω της ανάμειξης τους με αλλιά υλικά, πλαστικά ή μη, γεγονός που καθιστά την ανακύκλωση τους αντιοικονομική.

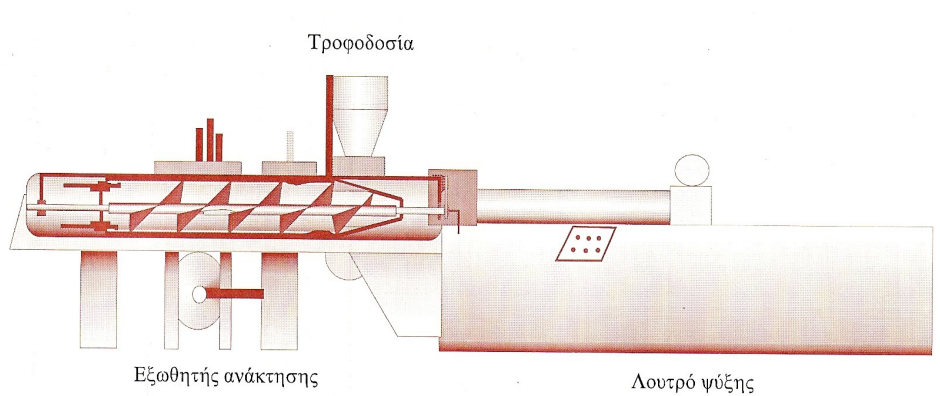
Ένα ελαττωματικό προϊόν μπορεί να προκύψει σε διάφορα στάδια μιας παραγωγικής διαδικασίας, δηλαδή κατά τη μορφοποίηση του πολυμερούς, την συναρμολόγηση του αντικειμένου, την τελική επεξεργασία των προϊόντων. Εκτιμάται δε ότι ένα 10 % του συνολικού ποσοστού των απορριμμάτων δε μπορεί να ανακυκλωθεί

Για την ανακύκλωση των ελαττωματικών πλαστικών προϊόντων εφαρμόζονται δυο γνωστές διεργασίες:

11 .Η διεργασία Εξώθησης ET/1

2 .Η διεργασία Recyclingplas.

- Η διεργασία Εξώθησης ET/1: ομογενοποιεί και πλαστικοποιεί την τροφοδοσία, και μπορεί να διαχειρισθεί ρεύμα απορριμμάτων που περιέχει διάφορα είδη πλαστικών. Η μέθοδος βασίζεται σε έναν ειδικά σχεδιασμένο διαβατικό εξωθητή (Σχήμα 7.2.1.α), ο οποίος τροφοδοτεί ένα σύστημα γραμμικών σωληνωτών καλουπιών, εγκαταστημένων εντός λουτρού ψύξης πληρωμένου με νερό. Ο εξωθητής λειτουργεί περισσότερο ως μηχανήμα μορφοποίησης με έγχυση παρά ως εξωθητής. Τα υλικά που παράγονται είναι μικρότερης θερμικής σταθερότητας.



Σχήμα 7.2.1.α Διαβατικός εξωθητής ET/1

- Η διεργασία Recyclingplas: μπορεί να ανεχθεί ανάμικτα πλαστικά, αλλά έχει υψηλότερους ρυθμούς παραγωγής. Η διεργασία αυτή διαφέρει στο ότι η παραγωγή ποικιλόμορφων προϊόντων με μεγάλο φάσμα εφαρμογών.

## 7.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ-ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ.

Η κατηγορία αυτή αναφέρεται, στη μηχανική ανακύκλωση καταναλωτικών πλαστικών προϊόντων, που μετά την χρήση ( ενεργού κύκλου ζωής ) που απορρίπτονται τυχαία, είτε μεμονωμένα, είτε ως μίγμα στο ρεύμα των στέρεων απορριμμάτων. Στη περίπτωση αυτή ανήκουν δυο κλασικές κατηγορίες πλαστικών απορριμμάτων:

1.Ανεξάρτητα είδη πλαστικών απορριμμάτων, που προκύπτουν μετά τον ωφέλιμο κύκλο χρήσης τους, από καλά καθορισμένες- διακριτές –εφαρμογές.

2 Μίγματα πλαστικών απορριμμάτων, τα οποία περιέχουν πιθανόν και μη πλαστικές προσμίξεις, και γενικά άγνωστη σύσταση.

Όπως είναι φυσικό, η ανακύκλωση των πλαστικών της πρώτης κατηγορίας είναι η περισσότερο απλή και ευκολότερα εφαρμόσιμη, λόγω της εύκολης συλλογής που δεν απαιτεί επίπονες και δαπανηρές διαδικασίες διαχωρισμού και κατηγοριοποίησης, που ισχύουν στις περιπτώσεις των μιγμάτων. Παράλληλα, οι διαδικασίες ανακύκλωσης αυτής της κατηγορίας πλαστικών απορριμμάτων έχει αναγνωριστεί ως η μόνη κατηγορία ανακύκλωσης κλειστού τύπου (closed loop Recycling), αφού βασικός στόχος παραμένει η επαναχρησιμοποίηση των απορριμμάτων αυτών, στις εφαρμογές από τις οποίες προέκυψαν. Εναλλακτικά και εφόσον η ποιότητα του απορρίμματος κρίνεται υποβαθμισμένη, είναι δυνατόν να επιλέγει η ανακύκλωση (αξιοποίηση) του, σε δευτερεύουσες εφαρμογές.

Κλασικό παράδειγμα της δεύτερης κατηγορίας πλαστικών απορριμμάτων, αποτελούν τα οικιακά ή δημοτικά πλαστικά απορρίμματα. Μεγάλο εμπόδιο είναι η ποιότητα αυτής της κατηγορίας πλαστικών απορριμμάτων, η οποία είναι ιδιαίτερα υποβαθμισμένη, λόγω ανόργανων ή οργανικών προσμίξεων και ακαθαρσιών, που υπάρχουν στο ρεύμα προέλευσης τους.

Ένα ακόμη βασικό εμπόδιο αυτής της ανακύκλωσης των απορριμμάτων αυτής της κατηγορίας, είναι το υψηλό κόστος συλλογής, καθαρισμού και διαχωρισμού που απαιτούνται.

Παρόλα αυτά η προσέγγιση αυτή παραμένει η μόνη πρακτικά, που επιτρέπει την μηχανική ανακύκλωση-αξιοποίηση- των μεγάλων ποσοτήτων από τα οικιακά απορρίμματα. Στη παραπάνω κατηγορία υπάρχουν δυο βασικές προσεγγίσεις για την αξιοποίηση του μίγματος πλαστικών απορριμμάτων, η επιλογή τους εξαρτάται κυρίως από τις αγορές απορρόφησης των ανακυκλωμένων υλικών.

- Η πρώτη προσέγγιση περιλαμβάνει τον αρχικό διαχωρισμό του μίγματος των πλαστικών ανά κατηγορία, αφού πρώτα απομακρυνθούν τυχόν ξένες προσμίξεις.
- Η δεύτερη προσέγγιση περιλαμβάνει τη μηχανική ανακύκλωση των πλαστικών απορριμμάτων ως μίγμα χωρίς την ανάγκη διαδικασίας διαχωρισμού σε τύπους, αλλά την ανάγκη απαλλαγής από ξένες προσμίξεις και την εξακρίβωση της σύστασης του μίγματος.

### 7.3.1 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΔΙΑΚΡΙΤΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Η επανέ-επεξεργασία των πλαστικών απορριμμάτων από διακριτές εφαρμογές, με στόχο την επιστροφή τους στην εφαρμογή από την οποία προέκυψαν είναι εφικτή με τον ίδιο μηχανολογικό εξοπλισμό που εφαρμόζεται στα παρθένα υλικά, αλλά αφού προηγουμένως εξασφαλιστεί η αναβάθμιση της ποιότητας τους. Τυπικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι τα ανεξάρτητου τύπου απορρίμματα, που συλλέγονται από διακριτές καταναλωτικές εφαρμογές.

Κατά τη μηχανική ανακύκλωση αυτής της κατηγορίας πλαστικών απορριμμάτων, είναι απαραίτητο να προηγηθούν κάποια σημαντικά στάδια προ-κατεργασίας, τα οποία συνήθως περιλαμβάνουν:

- Συλλογή και ασφαλή διαχωρισμό του από ξένες ή πλαστικές προσμίξεις.
- Ασφαλής αποθήκευση, καθώς οι συνθήκες και η διάρκεια αποθήκευσης μπορούν να επηρεάσουν τη χημική δομή του πλαστικού απορριμματος .
- Προσδιορισμό- ανάλυση της ποιότητας, ώστε να επιλέγει η βέλτιστη χρήση για το ανακυκλωμένο προϊόν.
- Προσπάθεια αναβάθμισης της ποιότητας του προς ανακύκλωση υλικού.
- Μείωση του μεγέθους με την χρήση ειδικών συσκευών (κυρίως σπαστήρων και κοκκοποιητών), ώστε να είναι εφικτή η περαιτέρω επεξεργασία.

Βασικό πρόβλημα της μηχανικής ανακύκλωσης αυτών των απορριμμάτων και το οποίο πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη, είναι ότι κατά την πρώτη επεξεργασία και κατά την προηγούμενη χρήση τους, τα πλαστικά αυτά να έχουν υποστεί χημικές αντιδράσεις-μεταβολές, συνήθως λόγω διαδικασιών οξείδωσης. Οι μεταβολές αυτές, επιδρούν στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες και γενικά υποβαθμίζουν την ποιότητα ώστε μην πληρούν τις προϋπόθεσης "επιστροφής" στην αρχική εφαρμογή.

Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με τεχνολογίες ανατήξης/ανασταθεροποίησης, μια τέτοια μέθοδο έχει αναπτύξει το Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών σε συνεργασία με την εταιρία GmbH (Giba Spezialitatenchemie Lampertheim) και έχει ως βασικό στόχο την εφαρμογή μηχανικής ανακύκλωσης διακριτής διαλογής απορριμμάτων, με ασφαλή οικονομικό ποσοστό αναχρησιμοποίησης τους σε βασικές εφαρμογές.

Η ανασταθεροποίηση ορίζεται ως η προσθήκη στο προς ανακύκλωση πλαστικό, σταθεροποιητών επεξεργασίας, ακτινοβολίας ή/και θερμικών σταθεροποιητών με σκοπό τον περιορισμό προβλημάτων υποβάθμισης του πλαστικού κατά τη νέα επεξεργασία και χρήση του.

### 7.3.2 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΜΕ ΣΤΟΧΟ ΤΗΝ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΤΟΥΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ

Στην πράξη οι τεχνολογίες αυτής κατηγορίας, αποβλέπουν στο διαχωρισμό ενός μίγματος πλαστικών απορριμμάτων, στους διαφορετικούς τύπους πλαστικών απορριμμάτων, στους διαφορετικούς τύπους πλαστικών που το αποτελούν με στόχο στη συνέχεια την μηχανική αξιοποίηση τους ως αυτόνομα υλικά. Οι περισσότερες διαδεδομένες, από αυτές τις τεχνολογίες διαχωρισμού, στηρίζονται στις διάφορες των πλαστικών απορριμμάτων μεταξύ τους σε φυσικό-χημικά χαρακτηριστικά.

Οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή της τεχνολογίας διαχωρισμού και ανακύκλωσης των πλαστικών απορριμμάτων είναι οι εξής:

- Η πολυπλοκότητα του μίγματος, δηλαδή ο αριθμός και η συγκέντρωση των διαφορετικών συστατικών, που αποτελούν το μίγμα.
- Το μέγεθος και το φυσικό σχήμα των πλαστικών απορριμμάτων.
- Η ποιότητα των προς ανακύκλωση πλαστικών απορριμμάτων.
- Η φύση και η συγκέντρωση των ξένων προσμίξεων (μη πλαστικών).

Οι πιο γνωστές και ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες διαχωρισμού μιγμάτων από πλαστικά απορρίμματα:

- Μακρό-διαχωρισμοί (Macro-sorting).

Ο διαχωρισμός γίνεται σε επίπεδο περιάκτων και υποδιαιρείται σε δυο κατηγορίες, τον χειρωνακτικό και το μηχανικό διαχωρισμό.

- 11 **Χειρωνακτικός (manual):** Ο διαχωρισμός με χειροδιαλογή, αν και θεωρείται ξεπερασμένος, εξακολουθεί να εφαρμόζεται, κυρίως για την αρχική διαλογή πλαστικών απορριμμάτων, λόγω της μεγάλης τους ποικιλίας. Επισημαίνεται ότι η διαλογή με το χέρι παρουσιάζει υψηλό κόστος λειτουργίας και χαμηλές αποδόσεις ανάκτησης.

2 **Μηχανικός (mechanical)** : Εφαρμόζεται μια ποικιλία μεθόδων με σκοπό το διαχωρισμό πλαστικών απορριμμάτων:

α) **Διαχωρισμός με βάση το χρώμα:** Η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται κυρίως για το διαχωρισμό πλαστικών φιαλών, και γενικά ειδών συσκευασίας .Απαιτεί τη χρήση ειδικού εξοπλισμού με φωτοηλεκτρικούς αισθητήρες (photo-sensors) και ηλεκτρονικούς υπολογιστές για την αναγνώριση με βάση το χρώμα και διαφάνεια.

β) **Διαχωρισμός με ρεύμα αέρα:** Ο διαχωρισμός με ρεύμα αέρα (air separation) χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό πολύ ελαφρύ κλάσμα, υπόλοιπων πλαστικών από το ρεύμα χάρης της φαινόμενη πυκνότητα τους.

γ) **Διαχωρισμός με ρομποτική:** Η τεχνολογία βασίζεται στην ανάλυση των διερχόμενων πλαστικών τύπων με αισθητήρες και στη συνέχεια ενεργοποιεί τα ρομπότ ώστε να τους επιλέξουν διακριτά τα προς συλλογή πλαστικά.

δ) **Ηλεκτροστατικός:** Ο Ηλεκτροστατικός διαχωρισμός (electrostatic separation) συνίσταται στη διέλευση των πλαστικών απορριμμάτων μέσα από ένα ηλεκτροστατικό πεδίο ( αντίθετα φορτισμένων πλακών- σωματιδίων ), αφού υποστούν μια προ κατεργασία μέσω της οποίας μετατρέπονται σε ηλεκτρικά δίπολα. Τα πλαστικά αντικείμενα, κατά τη διάρκεια πτώσης τους μέσα από το ηλεκτρικό πεδίο, έλκονται λόγω της φόρτισης τους από ένα ή το άλλο ηλεκτρόδιο, με αποτέλεσμα τον τελικό διαχωρισμό τους. Οι σύγχρονες τάσεις αφορούν φόρτιση των πλαστικών μέσω τριβο-ηλεκτρισμού.

ε) **Ηλεκτρομαγνητικός διαχωρισμός:** Ο εν λόγω διαχωρισμός είναι μια εξειδικευμένη μέθοδο διαχωρισμού που βασίζεται στον εντοπισμό του ατόμου χλωρίου του PVC με ακτίνες X.

στ) **Διαχωρισμός με εφαρμογή αναλυτικών μεθόδων:** Βασίζεται στο διαχωρισμό των πλαστικών με βάση δομικές διαφορές, που σχετίζονται με εκπομπή ή απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Οι πιο γνωστές από αυτές είναι :

- Η τεχνική μέσης περιοχής, υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR Spectroscopy).
- Η εγγύς, υπέρυθρη περιοχή φασματοσκοπίας (NIR Spectroscopy).
- Η φασματοσκοπία κατά Raman (Raman Spectroscopy).
- Η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF Spectroscopy).
- Η φασματοσκοπία τύπου NMR (NMR spectroscopy).
- Η υπεριώδη φασματοσκοπία (UV Spectroscopy).
- Η Φασματοσκοπία μάζας ( Mass spectroscopy).

ζ) **Διαχωρισμός με αναγνώριση κωδίκων:** Σε διεθνές επίπεδο, επικρατεί η τάση της σήμανσης των συσκευασιών με τη χρήση κωδίκων (bar code system), που έχει καθιερωθεί από τη S.P.I. ( Society of plastic Industries) και συνίσταται από ένα τριγωνικό πλαίσιο στο κέντρο και γράμματα στο κάτω μέρος της συσκευασίας, κατά την ακόλουθη αντιστοιχία.(Σχήμα 7.3.2.α)

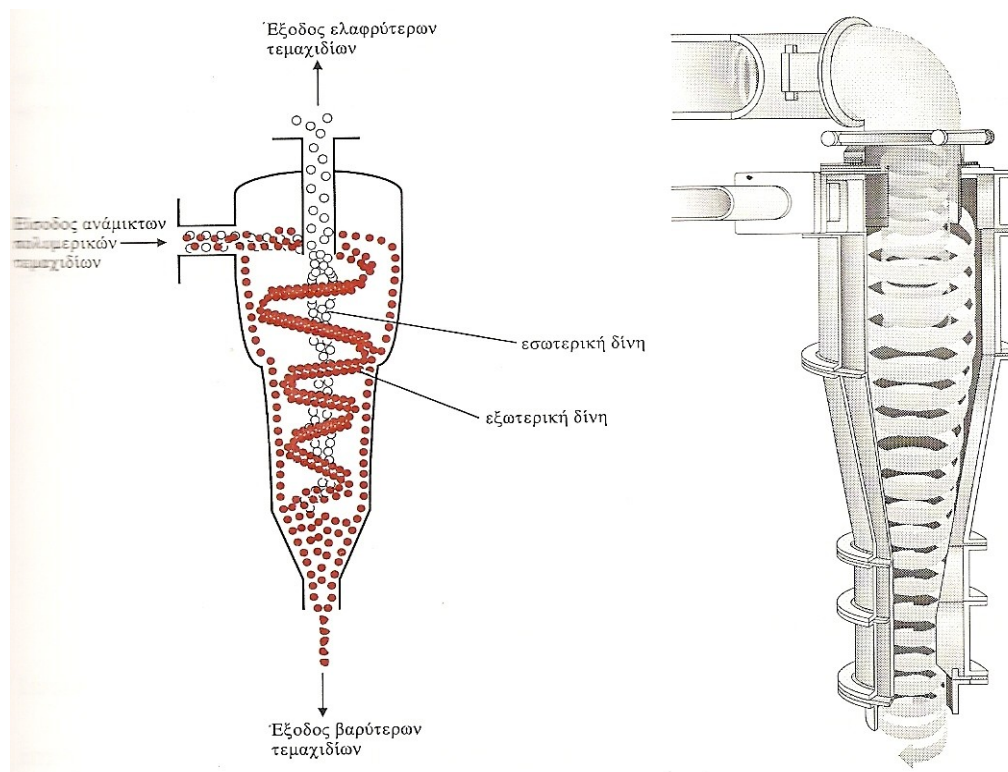


Σχήμα 7.3.2.α Σήμανση πλαστικών με χρήση κωδίκων.

3 **Μικρο-διαχωρισμοί (micro-sorting):** Ο διαχωρισμός γίνεται σε επίπεδο μικρών κομματιών (chips) αφότου οι περιεκτες έχουν συμπιεστεί και κομματιαστεί. Διαδέχεται συνήθως το μακροδιαχωρισμο, τότε όμως θα συνδυαστεί με καθαρισμό. Οι μικρο-διαχωρισμοί μπορεί να αποτελέσουν και το αρχικό στάδιο διαχωρισμού εφόσον οι ανάμικτοι περιέκτες ληφθούν υπό αλεσμένη μορφή.

α) **Διαχωρισμός με βάση πυκνότητες:** Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται για αυτό διαχωρισμό πλαστικών με διάφορες στη πυκνότητα. Οι κυριότερες τεχνολογίες διαχωρισμού πλαστικών με βάση τις πυκνότητες είναι, οι ακόλουθες:

- **Διαχωρισμός με επίπλευση/καταβύθιση:** Ο βασικός εξοπλισμός που χρησιμοποιείται στη μέθοδο αυτή, είναι συνεχείς διαχωριστές επίπλευση/ καταβύθισης, που αποτελούνται από μια ή περισσότερες γεμάτες με το υγρό διαχωρισμού δεξαμενές. Στη μέθοδο αυτή, τα διάφορα πλαστικά είδη μπορούν να ανακτηθούν εφόσον η πυκνότητα τους διαφέρει τουλάχιστον κατά  $0,02 \text{ gr/cm}^3$ . Συνήθως, χρησιμοποιούμε ως υγρό διαχωρισμού το νερό, που μπορεί να διαχωρίσει το PP, LDPE και το HDPE από τα PS, PET, PC και PVC. Υγρό πυκνότητας περίπου  $0,93 \text{ gr/cm}^3$ , μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό πλαστικών τύπου PP, LDPE και HDPE. Εναλλακτικά μέσα διαχωρισμού, αποτελούν μίγματα αλκοολών με νερό, διαλύματα αλάτων και μίγματα οργανικών διαλυτών
- **Διαχωρισμό με ψευδοκρίσιμα ρευστά:** Η μέθοδος αυτή, διαχωρίζει τα διάφορα πλαστικά με βάση τη διάφορα στην πυκνότητα, χρησιμοποιώντας ένα μέσο διαχωρισμού, του οποίου η πυκνότητα μπορεί να λάβει ένα ευρύ φάσμα τιμών και ακρίβεια που κυμαίνεται σε  $\pm 0,001 \text{ gr/cm}^3$ .
- **Διαχωρισμός με εφαρμογή φυγοκεντρισμού:** Ένας τυπικός φυγοκεντρικός διαχωριστής είναι ο υδροκυκλώνας. Οι υδροκυκλώνες πετυχαίνουν ισχύ μέχρι και 250 φορές μεγαλύτερη από τη δύναμη της βαρύτητας. Το βαρύτερο κλάσμα κατευθύνεται στο κάτω μέρος, ενώ το ελαφρύτερο στο άνω μέρος του διαχωριστή. Τα χαρακτηριστικά του υδροκυκλώνα που επιλέγονται εξαρτώνται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των υλικών που διαχωρίζονται. (Σχήμα 7.3.2.β). Η καθαρότητα του διαχωριζόμενου κλάσματος βελτιώνεται εάν γίνει σύνδεση σε σειρά δυο ή τριών κωνικών κυκλώνων.



Σχήμα 7.3.2.β Διάγραμμα υδροκυκλώνα

- **Διαχωρισμός με ικανότητα διάβροχης:** Η τεχνική αυτή, χρησιμοποιεί τις διαφορετικές επιφανειακές ιδιότητες, που έχουν τα πλαστικά, λόγω μοριακής κατασκευής. Σε αυτήν την διαδικασία, ο υδροφιλικός ή υδροφοβικός χαρακτήρας της επιφάνειας του πολυμερούς, ρυθμίζεται χρησιμοποιώντας μια επιφανειακά ενεργό ουσία. Οι μικρές φυσαλίδες αέρα που εισάγονται στο κελί διαχωρισμού, προσκολλώνται στην επιφάνεια του υδροφοβικού πλαστικού, οδηγώντας το στην επιφάνεια όπου συλλέγετε. Τα υδροφιλικά πολυμερή καταβυθίζονται ανάλογα και απομακρύνονται.

β) **Τεχνολογίες θερμικού διαχωρισμού:** Στις τεχνολογίες αυτού του τύπου, το κριτήριο διαχωρισμού βασίζεται στα διαφορετικά θερμικά χαρακτηριστικά των πλαστικών ειδών, και πιο συγκεκριμένα, το σημείο τήξεως ( melting point) ή εναλλακτικά το σημείο, όπου μαλακώνει το πλαστικό ( softening point). Ο διαχωρισμός γενικά πραγματοποιείται με εκλεκτική Θέρμο-κόλληση των πλαστικών σωματιδίων, αφού έλθουν σε επαφή με τις θερμαινόμενες μεταφορικές ταινίες.

γ) **Διαχωρισμός με χρήση διαλυτών:** Είναι από τις πιο σύγχρονες τεχνολογίες διαχωρισμού πλαστικών απορριμμάτων και η μόνη που στηρίζεται στην μετατροπή των πλαστικών σε διαλύματα, γι' αυτό συχνά αποκαλείται και υγρή μέθοδος. Η κεντρική ιδέα της μεθόδου, στηρίζεται στην εκλεκτική διάλυση ενός είδους πολυμερούς σε συγκεκριμένο διαλυτή και θερμοκρασία διάλυσης, το διαχωρισμό του

από τα υπόλοιπα αδιάλυτα πλαστικά και τις αδιάλυτες ξένες προσμίξεις και τέλος την επαναβύθιση σε στερεή μορφή, ώστε να είναι δυνατή η επεξεργασία του. Κατά το στάδιο της διάλυσης, το πολυμερές ή το μίγμα πολυμερών τοποθετείται σε αντιδραστήρα με το διαλυτή στην κατάλληλη θερμοκρασία με τη χρήση ανάδευσης. Για την ανάκτηση των διαλυτών, συνήθως εφαρμόζεται κλασματική απόσταξη σε στήλη.

### 7.3.3 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

Η προσπάθεια διαχωρισμού μιγμάτων πλαστικών απορριμμάτων ανά τύπο, είναι πολύπλοκη και υψηλού κόστους. Για το λόγο αυτό συχνά επιλέγεται μια εναλλακτική πορεία αξιοποίησης τους, που περιλαμβάνει την άμεση επανεπεξεργασία τους ως μίγμα. Η συνηθισμένη μεθοδολογία που εφαρμόζεται στην περίπτωση αξιοποίησης μιγμάτων είναι:

- Καθαρισμός (εκπλύση ) των απορριμμάτων .
- Απομάκρυνση ξένων προσμίξεων.
- Υποβάθμιση μεγέθους.
- Ομογενοποιήσει.
- Χαρακτηρισμός- ανάλυση μίγματος.
- Τροποποίηση και βελτίωση ποιότητας.

Σοβαρό μειονέκτημα της συγκεκριμένης επιλογής είναι το γεγονός ότι τα ευρέως χρησιμοποιούμενα. πλαστικά είναι ασύμβατα μεταξύ τους, γεγονός που απλά σημαίνει ότι οι μηχανικές ιδιότητες των μιγμάτων τους και άρα η ποιότητα των τελικών προϊόντων που θα προκύπτουν από αυτά, θα είναι υποβαθμισμένη.



Η συμβατότητα των πολυμερών αναφέρεται ουσιαστικά στην αναμιξιμότητα σε μοριακό επίπεδο. Παρόλα αυτά, ακόμα και οι ακριβότερες τεχνολογίες ανάμιξης δεν μπορούν να εξαλείψουν το πρόβλημα της δημιουργίας διεπιφανείας, ανάμεσα στις δομικές μονάδες των διαφορετικών πολυμερών. Παράλληλα, η ύπαρξη ακαθαρσιών είτε υπό τη μορφή ενός αλλού τύπου πλαστικού, είτε άλλης φύσης υλικού, επιδρά αρνητικά στην διαδικασία ανάμιξης, αλλά και στην ποιότητα ή και στην εμφάνιση του παραγόμενου προϊόντος. Με στόχο την αντιμετώπιση του προβλήματος έχουν αναπτυχθεί τρεις εναλλακτικές διαδικασίες:

- Μεταβολή της σύστασης του μίγματος των πλαστικών απορριμμάτων: Η μεταβολή της σύστασης ενός πλαστικού μίγματος, πραγματοποιείται με την προσθήκη ή την αφαίρεση κάποιων ποσοτήτων από ενός τύπου πλαστικό, γεγονός που θα βελτιώσει δραστικά τις ιδιότητες μίγματος. Γενικά είναι ευρέως δεκτό ότι ενώ σε μερικές περιπτώσεις η μεταβολή της σύστασης του μίγματος οδηγεί στη βελτίωση κάποιας ιδιότητας, αλλά η συνολική ποιότητα και οι αντοχές του μίγματος εμφανίζονται σχεδόν πάντα υποβαθμισμένες, σε σχέση με τα ανεξάρτητου τύπου πλαστικά. Μίγματα LDPE/HDPE έχουν τύχει ιδιαίτερης προσοχής, λόγω του μεγάλου ποσοστού που καταλαμβάνουν στα οικιακά πλαστικά απορρίμματα.
- Προσθήκη συμβατοποιητών: Αφορά την προσθήκη διάφορων ουσιών, ο ρόλος των οποίων είναι η βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων ασύμβατων πολυμερών. Μίγματα πλαστικών απορριμμάτων από ασύμβατα πολυμερή υποφέρουν συχνά από περιορισμένη συνεργασία και αναμιξιμότητα, γεγονός που οδηγεί σε ασθενή επιφανειακή συνεργασία μεταξύ συστατικών μίγματος. Η βασικότερη κατηγορία συμβατοποιητών είναι τα συμπολυμερη που λειτουργούν:
  1. Είτε ως συνδετικά μέσα ασύμβατων πολυμερικών τύπων (block copolymer).
  2. Είτε έχουν ανάλογο τύπο με ένα από τα συστατικά του μείγματος και διαθέτουν μια ενεργή (δραστική) ομάδα που δημιουργεί με τα άλλα συστατικά του μίγματος.
- Ειδικά σχεδιασμένος εξοπλισμός: Υπάρχουν διάφορες συσκευές εκβολής και μορφοποίησης, που μετατρέπουν μίγματα υψηλά μολυσμένων πλαστικών απορριμμάτων (οικιακών), σε χρήσιμα προϊόντα. Οι συσκευές αυτές ομογενοποιούν τα πλαστικά απορρίμματα υποβάλλοντας τα σε έντονους ρυθμούς παραμόρφωσης για πολύ μικρούς χρόνους και κάτω από υψηλές θερμοκρασίες.

## 7.4 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ

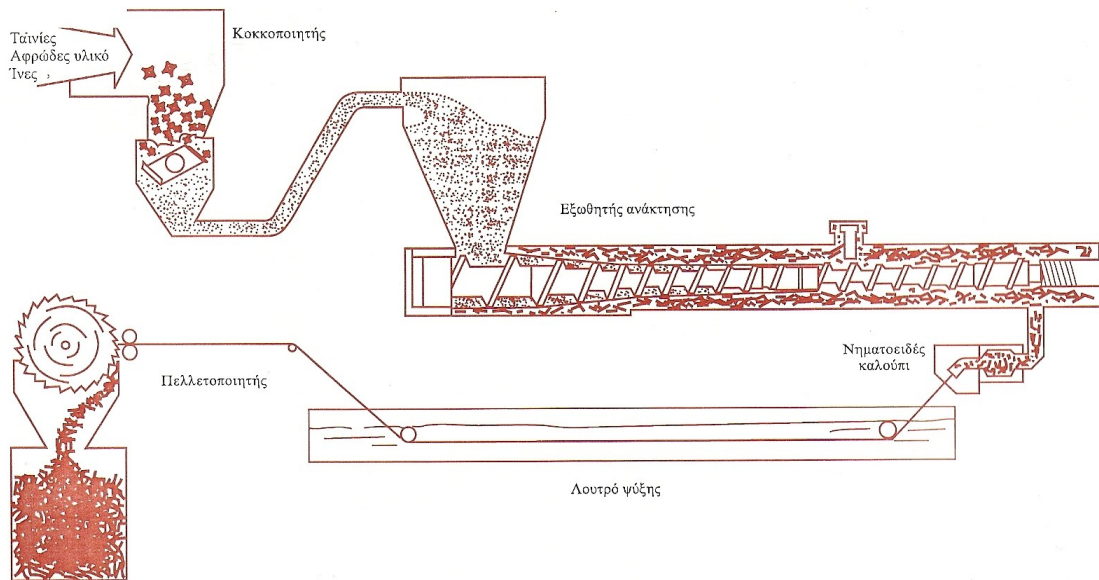
Ο κεντρικός άξονας μιας διεργασίας δευτερογενούς ανακύκλωσης πλαστικών είναι ένας κοχλιωτός εξωθητής (screw extruder). (Σχήμα 7.4.α). Το πλαστικό σκάρτο τροφοδοτείται σε κοκκοποιητή που το ομογενοποιεί. Αυτή η προκατεργασία είναι απαραίτητη, διότι υψηλοί λόγοι μήκους προς πάχος πλαστικών τεμαχιδίων μπορούν να προκαλέσουν φράξιμο της χοάνης τροφοδοσίας του εξωθητή.

Το τελικό προϊόν είναι ένα παχύρρευστο τήγμα πλαστικού που εξαναγκάζεται να διέλθει από τη νηματοειδή μήτρα και στη συνέχεια ψύχεται σε λουτρό νερού για να οδηγηθεί τελικά, υπό στερεά μορφή, στον πελλετοποιητή. Στη συνέχεια, οι παραγόμενες πελλέτες οδηγούνται για έλεγχο ποιότητας.

Επειδή σε αρκετές εφαρμογές απαιτούν μηδενικά επίπεδα επιμόλυνσης των ανακυκλωμένων πελλετών, για αυτό έχουμε εγκατάσταση ειδικού φίλτρου στην έξοδο του σωλήνα εξώθησης. Έτσι το τήγμα φιλτράρεται και η στέρα επιμόλυνση κατακρατάται στο φίλτρο. Η διεργασία αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη γι

την κατακράτηση μολυντών και ασύμβατων πολυμερών υψηλότερου σημείου τήξεως από αυτό που υφίσταται την κατεργασία.

Εκτός από τα επίπεδα επιμόλυνσης σε μια διεργασία φιλτραρίσματος τηγμένου πολυμερούς, πρέπει να προσεχθούν και θέματα όπως είδος φίλτρου που χρησιμοποιείται, η ταχύτητα περιστροφής του κοχλίου και η επίδραση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 7.4.α Εγκατάσταση δευτερογενούς ανακύκλωσης πλαστικών.

Ο κοχλιωτός εξώθητης συντίθεται από τα εξής μηχανικά μέρη:

- Το χωνί τροφοδοσίας (Hopper).
- Τον κοχλία (screw).
- Τον σωλήνα (barrel).
- Τη μήτρα (die).

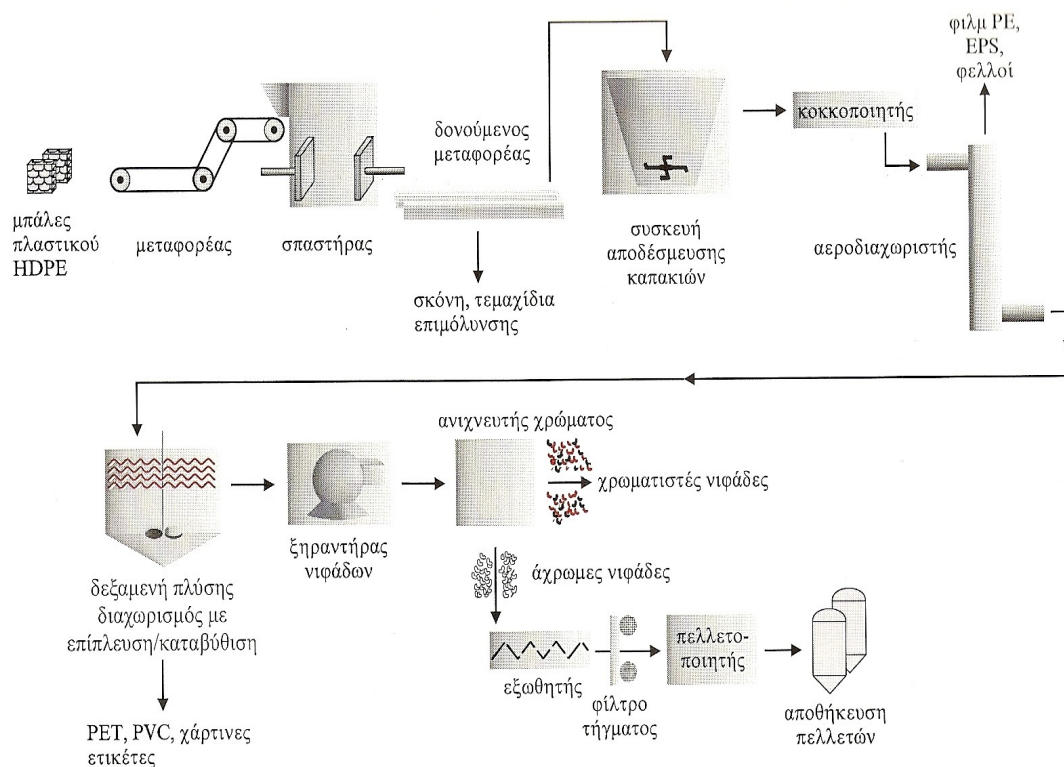
Για την αναβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος, η προσθήκη της πλαστικής σκόνης στη χοάνη του εξωθητή πρέπει να συνοδεύεται και από υγρό ρεύμα προσθέτων ( πλαστικοποιητές και σταθεροποιητές). Εάν η προσθήκη αυτών των ουσιών γίνει σε άλλο σημείο της διεργασίας και εφόσον έχει τηχθεί το πλαστικό, δημιουργούνται προβλήματα απορρόφησης λόγω χαμηλού πορώδους του τηγμένου πλαστικού. Για καλύτερα αποτελέσματα, πριν προστεθούν τα υγρά προσθετά πρέπει να γίνει προθέρμανση της πλαστικής τροφοδοσίας.

Οι σταθεροποιητές που χρησιμοποιούνται, συνήθως υπό χαμηλές συγκεντρώσεις, είναι:

- Σταθεροποιητές διεργασίας
- Σταθεροποιητές προστασίας κατά τη χρήση.

### 7.4.1 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ HDPE.

Στο (Σχήμα 7.4.1.α) που ακολουθεί απεικονίζεται παραστατικά το διάγραμμα ροής μιας μονάδας δευτερογενούς ανακύκλωσης μπουκαλιών HDPE.



Σχήμα 7.4.1.α Μονάδα δευτερογενούς ανακύκλωσης μπουκαλιών από HDPE

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 7

### Ελληνική Βιβλιογραφία

- 1) Κ.ΜΠΟΥΤΙΝΑΣ,ΜΑΤΡΩΝΑ-ΛΕΖΚΙΔΟΥ" ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ" ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2001.
- 2) Ι.ΠΟΥΛΑΚΗΣ " ΑΝΑΚΤΗΣΗΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ" Διδακτορική διατριβή , ΑΘΗΝΑ 1998.

### Ξένα Βιβλιογραφία

- 3) C.PATTANAKUL, S.SEIKE "J. OF APPLIED POLYMER SCIENCE".43
- 4) J.EHRIG "PLASTIC RECYCLING PRODUCTS AND PROCESSES", NEW YORK 1992.
- 5) K.R. KREISHER , "MODERN PLASTIC INTERNATIONAL" , 1991
- 6) R.MONKS "PLASTIC TECHNOLOGY",1999.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8**

### **ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩ**

## 8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επιλογή της τεχνολογίας της μηχανικής ανακύκλωσης πλαστικών απορριμμάτων, που θα μπορεί να εφαρμοστεί, θα πρέπει να ισορροπεί ανάμεσα σε διάφορα τεχνικά, οικονομικά και περιβαλλοντικά κριτήρια, ώστε το τελικό αποτέλεσμα να είναι το βέλτιστο δυνατό. Παράλληλα όμως, με την ορθή (ορθολογική) επιλογή της τεχνολογίας μηχανικής ανακύκλωσης, θα πρέπει να εφαρμόζεται και ο κατάλληλος ποιοτικός έλεγχος, για την αξιολόγηση του τελικού, ανακυκλωμένου προϊόντος. Ο ποιοτικός αυτός έλεγχος, θα πρέπει να περιλαμβάνει μια σειρά από κατάλληλες δόκιμες (tests), οι οποίες ελέγχουν και αξιολογούν τις μηχανικές ιδιότητες, την τελική σύσταση, την εμφάνιση, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, καθώς και μια εκτίμηση του χρόνου (διάρκειας) ζωής του ανακυκλωμένου προϊόντος. Όπως είναι φυσικό οι δόκιμες αυτές είναι, σε γενικές γραμμές ανάλογες με αυτές που εφαρμόζονται και στην αξιολόγηση των παρθένων πλαστικών προϊόντων. Σημαντικό επίσης στοιχείο είναι, ότι οι ποιοτικές αυτές δόκιμες θα πρέπει να ανταποκρίνονται σε αντίστοιχα διεθνή πρότυπα και να πραγματοποιούνται υπό κατάλληλες συνθήκες κατά το δυνατόν ανάλογες ή αντίστοιχες (προσομοίωση συνθηκών) με αυτές στις οποίες το ανακυκλωμένο υλικό θα εκτεθεί, τόσο κατά τη νέα επεξεργασία, όσο και κατά τη χρήση του.

Η προσομοίωση συνθηκών, κατά την επεξεργασία απορριμμάτων, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί σε ένα μικρό, τυχαίο δείγμα, του προς ανακύκλωση υλικού. Στην περίπτωση αυτή δόκιμες σε μικρές ποσότητες του υλικού οδηγούν σε σημαντικές πληροφορίες και συμπεράσματα, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να επεκταθούν στην συνολική ποσότητα του ανακυκλωμένου υλικού.

Αντίθετα με την επεξεργασία, η προσομοίωση συνθηκών κατά τη (τελική εφαρμογή) των ανακυκλωμένων πλαστικών είναι ιδιαίτερα δύσκολη, γιατί αυτό απαιτεί μεγάλα χρονικά διαστήματα. Για τον λόγο αυτό, εφαρμόζονται συνήθως διαδικασίες έκθεσης σε τεχνητές συνθήκες, οι οποίες τείνουν να προσεγγίσουν τις πραγματικές συνθήκες, αλλά με τρόπο επιταχυνόμενο. Τα αποτελέσματα που παρέχουν δεν μπορεί να είναι παρά προσεγγιστικά, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις οδηγούν και σε εσφαλμένα συμπεράσματα.

Σε κάθε περίπτωση η επιλογή των δοκίμων ελέγχου και η παραγωγή των κατάλληλων δειγμάτων, θα πρέπει να γίνεται βάσει διεθνών προτύπων.

## 8.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η μελέτη της επίδρασης της νέας επεξεργασίας στα προς ανακύκλωση πλαστικά, θα πρέπει να πραγματοποιείται αρχικά με εφαρμογή κατάλληλων διαδικασιών προσομοίωσης των συνθηκών επεξεργασίας, που θα εφαρμοστούν στη πράξη. Οι πιο συνηθισμένες διαδικασίες προσομοίωσης των συνθηκών επεξεργασίας είναι

1. **Διαδικασία διαδοχικών κύκλων εκβολής (multiple extrusion cycles):** Στην επιλογή αυτή εφαρμόζονται συνεχείς επαναλαμβανόμενοι (διαδοχικοί) κύκλοι εκβολής στην κατάλληλη θερμοκρασία. Με τον τρόπο αυτό εξομοιώνονται οι εντονότερες συνθήκες επεξεργασίας, που συνήθως επικρατούν στην πράξη, δηλαδή αυξάνεται συσσωρευτικά η διατηρητική καταπόνηση του υλικού, καθώς και ο συνολικός χρόνος παραμονής του υλικού στο σύστημα εκβολής (residence time). Η συνήθης τακτική, περιλαμβάνει πέντε διαδοχικούς κύκλους εκβολής, με στόχο να εξομοιωθούν αποτελεσματικά τα συνολικά στάδια μιας ολοκληρωμένης φάσης επεξεργασίας και της τελικής μορφοποίησης του υλικού. Η μελέτη της επίδρασης της διαδικασίας διαδοχικών κύκλων εκβολής στις ιδιότητες του υλικού μπορεί να πραγματοποιείται, είτε μετά από το τέλος κάθε κύκλου εκβολής, είτε μετά το τέλος της συνολικής διαδικασίας.

2. **Διαδικασία συνεχιζόμενης επεξεργασίας σε σύστημα εσωτερικού αναμικτήρα ( Continue processing in a closed kneader mixer):** Αποτελεί εναλλακτική διαδικασία προσομοίωσης της επεξεργασίας των πλαστικών υλικών. Στην περίπτωση αυτή, το υλικό επεξεργάζεται συνεχώς σε ένα κλειστό σύστημα ανάμιξης και υπό κατάλληλες συνθήκες (Θερμοκρασία, ρυθμό ανάμιξης). Πιθανές δόκιμες μεταβολές, που εμφανίζονται στο επεξεργασμένο υλικό γίνονται αισθητές βασικά με αυξομειώσεις στην αναπτυσσόμενη ροπή, που καταγράφεται στον εσωτερικό αναμικτήρα. Οι μεταβολές αυτές αντιστοιχούν ουσιαστικά σε μεταβολές στο ιξώδες ρήγματος του επεξεργασμένου υλικού, σε συνάρτηση με τον χρόνο της συνεχούς επεξεργασίας.

## 8.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗΣ-ΓΗΡΑΝΣΗΣ

Ο έλεγχος της επίδρασης της θερμικής γήρανσης στην ποιότητα των ανακυκλωμένων πλαστικών, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί με την προσομοίωση των συνθηκών θερμικής έκθεσης, οι οποίες θα εφαρμοστούν στην πράξη κατά (τη χρήση τους). Δυστυχώς μια τέτοια πρακτική θα οδηγούσε σε μακροχρόνιες μετρήσεις και δόκιμες, γεγονός που θα καθιστούσε τη μελέτη ασύμφορη και πιθανόν ετεροχρονισμένη. Για τον λόγο αυτό, ο προσδιορισμός της Θέρμο-οξειδωτικής γήρανσης των πλαστικών απορριμμάτων, όπως άλλωστε ισχύει και στα παρθένα πλαστικά, πραγματοποιείται με την εφαρμογή επιταχυνόμενων δοκίμων θερμικής γήρανσης. (Accelerated Heat Aging Tests). Εφαρμόζονται δηλαδή οι κατάλληλες τεχνητές-επιταχυνόμενες-συνθήκες θέρμανσης, ώστε να ελαττωθεί σημαντικά ο απαιτούμενος χρόνος της μελέτης και να εξαχθούν ταχύτερα συμπεράσματα. Η πιο συνηθισμένη και αποτελεσματική πρακτική, για την προσομοίωση των πραγματικών συνθηκών θερμικής έκθεσης των πλαστικών κατά τη χρήση τους, είναι :

1. **Διαδικασία τεχνητής θερμικής γήρανσης σε φούρνο (Accelerated oven aging test):** Η διαδικασία αυτή προβλέπει την έκθεση του ανακυκλωμένου υλικού σε συνθήκες θερμικής καταπόνησης με την χρήση κατάλληλου φούρνου ξηρού αέρα (draft air oven aging). Γενικά προτείνεται και στην πράξη υιοθετείται η επιλογή υψηλών θερμοκρασιών επιταχυνόμενης θερμικής γήρανσης, σε περιοχές θερμοκρασιών, λίγο χαμηλότερες από το σημείο τήξης του υλικού, ώστε να επιτευχθούν ταχύτερες εκτιμήσεις και συμπεράσματα. Όπως είναι φυσικό η θερμοκρασία γήρανσης που επιλέγεται, επηρεάζει αποφασιστικά τις ιδιότητες του υλικού και ειδικά της μηχανικής του αντοχής. Σημαντικό επίσης παράγοντα κατά τη διαδικασία γήρανση σε φούρνο ξηρού αέρα είναι η ταχύτητα και η ροή του Θέρμου αέρα, που μπορεί να επηρεάσει αποφασιστικά τα τελικά αποτελέσματα. Από τα παραπάνω προκύπτει, ότι η επιλογή των συνθηκών θερμικής γήρανσης θα πρέπει να γίνεται προσεκτικά, ώστε να αποφεύγεται η εξαγωγή εσφαλμένων συμπερασμάτων, σχετικά με τη συμπεριφορά των ανακυκλωμένων (ή παρθένων ) πλαστικών κατά τη χρήση τους. Παράλληλα, σε περιπτώσεις που απαιτείται μελέτη θερμικής γήρανσης υπό ειδικές συνθήκες, είναι δυνατόν η διαδικασία γήρανσης σε φούρνο να συνδυαστεί με:

  - Δόκιμη θερμικής γήρανσης υπό εξωτερικό φορτίο (External stress oven aging), όπου παρατηρείται σε γενικές γραμμές, ότι οι ρυθμοί οξείδωσης και φθοράς του υλικού κατά τη δόκιμη θερμικής γήρανσης, επιταχύνονται.
  - Δόκιμη θερμικής γήρανσης υπό υψηλή πίεση οξυγόνου (High pressure oxygen oven aging), που οδηγεί σε σημαντικότερη επιτάχυνση της οξείδωσης των πλαστικών.

## 8.4 ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΚΑΙ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ

- **ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ:** Ο προσδιορισμός της μορφολογικής δομής (μοριακής αρχιτεκτονικής) ενός πολυμερούς, καθώς και οι πιθανές μεταβολές της δομής αυτής, είναι βαρύνουσας σημασίας για την αξιολόγηση της ποιότητας του, γεγονός που έχει μεγάλη σημασία και στα ανακυκλωμένα πλαστικά. Η εμφάνιση μοριακών και χημικών μεταβολών, η παρουσία νέων χημικών ομάδων, οι μεταβολές στην κρυσταλλικότητα ή στην κινητικότητα των αλυσίδων και γενικότερα τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του ανακυκλωμένου πλαστικού, επιδρούν αποφασιστικά στην τελική του ποιότητα και ειδικά στις μηχανικές ιδιότητες και αντοχές του. Είναι χαρακτηριστικό, ότι η υποβάθμιση στα ανακυκλωμένα πλαστικά, είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη δομή και μορφολογία του υλικού. Οι πιο χαρακτηριστικές μέθοδοι προσδιορισμού μορφολογίας ενός πολυμερικού υλικού είναι :
  - 1) Διαφορική θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetric –DSC): Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου, επιτρέπει μεταξύ των άλλων, τον μορφολογικό χαρακτηρισμό και κυρίως την ανάλυση της θερμικής συμπεριφοράς ενός πολυμερούς. Η αρχή της μεθόδου, στηρίζεται στην καταγραφή της διαφοράς μεταξύ ενεργειών που απαιτούνται, για να διατηρηθούν στην ίδια θερμοκρασία το δείγμα και η ουσία αναφοράς. Ειδικά στα ανακυκλώσιμα πλαστικά, μετά από τη διαδικασία μελέτης της τήξης, με τη μέθοδο αυτή, μπορούν να προσδιοριστούν θερμικές μεταπτώσεις, μεταβολές στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, στη θερμοκρασία τήξης και του εύρους της και πιθανές μεταβολές του σημείου τήξης.
  - 2) Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (Infrared spectroscopy): Σε αυτή τη μέθοδο η μελέτη του υπέρυθρου φάσματος μας δίνει εικόνα για την ποιότητα των ανακυκλωμένων πλαστικών.
  - 3) Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετατροπής κατά Fourier (Fourier transform Infrared spectroscopy-FTIR): Όπως και η παραπάνω, έτσι και η μέθοδος αυτή προσφέρεται για τον προσδιορισμό μοριακών αλλαγών σε ανακυκλωμένα πλαστικά, και κυρίως εφαρμόζεται με επιτυχία στην εκτίμηση της έκτασης της οξειδωτικής υποβάθμισης, μέσω προσδιορισμού της απορρόφησης προϊόντων οξείδωσης.
- **ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ :** Όπως είναι φυσικό, και παρά της δυσκολίες που παρουσιάζονται στα πολυμερικά υλικά, οι προσδιορισμοί μοριακών βαρών ή της κατανομής μοριακών βαρών, έχουν πολύ μεγάλη σημασία, στον χαρακτηρισμό της ποιότητας των ανακυκλωμένων (όπως και των παρθένων πλαστικών). Οι κλασικότερες διαδικασίες εκτίμησης των μοριακών βαρών, ή/και της κατανομής τους στα πολυμερικά υλικά, είναι :
  - Χρωματογραφία πήγματος (Gel Permeation chromatography GPC): Η μέθοδος αυτή επιλέγεται πολύ συχνά, για τον προσδιορισμό πιθανών μεταβολών στο μοριακό βάρος, λόγω υποβάθμισης ή γήρανσης στα ανακυκλωμένα πλαστικά.
  - Ιξωδομετρικοί προσδιορισμοί.
- **ΜΕΛΕΤΗ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ:**

Οι μεταβολές ενός πολυμερούς κατά την επεξεργασία, γίνονται αντιληπτές, κατά κύριο λόγο από μεταβολές στην ρεολογική του συμπεριφορά (ρεολογικές ιδιότητες). Για το λόγο αυτό, όλο και πιο συχνά, μετρήσεις ρεολογικών ιδιοτήτων πραγματοποιούνται, για να χαρακτηρίσουν την επίδραση της νέας επεξεργασίας και στα ανακυκλώσιμα πλαστικά. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι μετρήσεις αυτές είναι συγκριτικές και αφορούν τη διαφορετική ρεολογική συμπεριφορά του υλικού πριν και μετά τη διαδικασία της ανακύκλωσης. Τα πιο σημαντικά ρεολογικά χαρακτηριστικά (ιδιότητες) που προσδιορίζονται σε τέτοιου είδους μελέτες είναι:



- 1) Ροή τήγματος (Melt flow): Η πιο σημαντική και ιδιαίτερα αξιόπιστη μέθοδος, προσδιορισμού της επίδρασης της επεξεργασίας στην ρεολογική συμπεριφορά ενός πολυμερούς, βασίζεται στον προσδιορισμό της ροής τήγματος, υπό συνθήκες διάτμησης ( $\eta$ ). Πιο συγκεκριμένα, μεταβολές στην ρεολογική συμπεριφορά τήγματος του υλικού, κατά την επεξεργασία, αντανακλούν μεταβολές στο ιξώδες τήγματος (melt viscosity), που είναι χαρακτηριστική ιδιότητα των πολυμερών και

άμεσα συνδεδεμένη με τη μοριακή δομή και το μοριακό βάρος. Ο προσδιορισμός των μεταβολών στη ροή τήγματος ενός πολυμερούς, μπορεί να πραγματοποιηθεί με μετρήσεις χαρακτηριστικών ρεολογικών ιδιοτήτων, όπως του δείκτη ροής τήγματος ( Melt flow index), του ρυθμού ροής τήγματος (Melt flow rate – MFR) ή του ρυθμού ροής όγκου του τήγματος (Melt volume rate-MVR). Για τον προσδιορισμό αυτών των ρεολογικών παραμέτρων χρησιμοποιούνται στην πράξη, ειδικά ροόμετρα εκβολής, τριχοειδούς διατομής (μήτρας-Ακροφυσίου). Ο προσδιορισμός μεταβολών στο ρυθμό ροής τήγματος ενός πολυμερούς, αποτελεί χαρακτηριστική ένδειξη μεταβολής του ιξώδους, του μοριακού βάρους, ή /και της κατανομής μοριακών βαρών.

- 2) Παραμόρφωση ροής (Elongational flow): Εξίσου ρεολογική ιδιότητα είναι η παραμόρφωση ροής, που ανταποκρίνεται στην αντίδραση ενός πολυμερούς σε επιβαλλόμενες δυνάμεις "τεντώματος" (stretching) ή "τραβήγματος" (pulling) μετά την επεξεργασία, δηλαδή τη φάση της μορφοποίησης. Το χαρακτηριστικό μέγεθος, που περιγράφει την παραμόρφωση ροής ενός πολυμερούς είναι το ιξώδες παραμόρφωσης (elongational viscosity) ( $\eta_e$ ) και το οποίο αποτελεί μέρος της αντίστασης του υλικού στις επιβαλλόμενες δυνάμεις κατά τη μορφοποίηση.
- 3) Διόγκωση υπό εκβολή (Die swell): Χρήσιμες πληροφορίες για την επίδραση της επεξεργασίας και των δομικών (μοριακών) μεταβολών, σε ένα πολυμερές μπορούν να εξαχθούν από τον προσδιορισμό της διογκώσεως του υλικού σε συνθήκες εκβολής, υπό τριχοειδές διατομή. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιούνται συνήθως με την χρήση των κλασικών ροιμέτρων εκβολής, και ο βαθμός διόγκωσης υπό εκβολή, προσδιορίζεται από τον λόγο της διαμέτρου του εκβαλομένου τμήματος του υλικού (extrudate diameter) προς την σταθερή διάμετρο της μήτρας εκβολής διόγκωση υπό συνθήκες εκβολής αυξάνει με την επιβαλλόμενη διάτμηση, ενώ οι μεταβολές της επηρεάζονται από τις μεταβολές του μοριακού βάρους κατά την επεξεργασία.

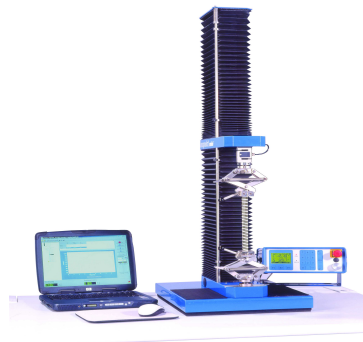
## 8.5 ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΕ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ

Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων (μηχανική συμπεριφορά) στα ανακυκλωμένα πλαστικά, είναι υψίστης σημασίας γι αυτόν χαρακτηρισμό της ποιότητας τους και κατά συνεπεία την εκτίμηση του ωφελίμου χρόνου ζώνης. Άλλωστε σε πολλές περιπτώσεις, η μηχανική συμπεριφορά (μηχανικές ιδιότητες) είναι αυτή που καθορίζει την καταλληλότητα ενός πολυμερούς για μια επιλεγμένη (συγκεκριμένη) εφαρμογή. Οι μηχανικές ιδιότητες των ανακυκλωμένων πλαστικών, θα πρέπει να προσδιορίζονται (ελέγχονται) τόσο πριν από τη διαδικασία μηχανικής ανακύκλωσης (προϊόντα υλικού πριν την ανακύκλωση), όσο και μετά από αυτή (ποιότητα ανακυκλωμένου προϊόντος). Ο έλεγχος των μηχανικών ιδιοτήτων, είναι σε θέση να αποκαλύψει επιδράσεις της νέας επεξεργασίας στα μορφολογικά χαρακτηριστικά και τη μοριακή δομή του υλικού, αλλά και να προσδιορίσει τυχόν μεταβολές που οφείλονται στην οξειδωτική υποβάθμιση του υλικού. Ο έλεγχος των μηχανικών ιδιοτήτων, πραγματοποιείται με συγκεκριμένου τύπου συσκευές, σε ειδικά δοκίμια του προς εξέταση υλικού και υπό συνθήκες, που καθορίζονται βάση διεθνών προτύπων. Οι ιδιότητες, που θα πρέπει να μελετηθούν σε κάθε

περίπτωση, εξαρτώνται από το είδος του πολυμερούς που εξετάζεται, αλλά κυρίως από την εφαρμογή στην οποία αυτό πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Οι πιο χαρακτηριστικές μηχανικές δοκιμές και συνηθέστερα ελεγχόμενες ιδιότητες για τα ανακυκλωμένα νέα πλαστικά είναι :

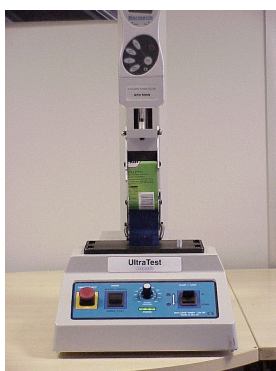
- 1) **Δοκιμή εφελκυσμού (Tensile test):** Συνιστάται σε εφελκυστική καταπόνηση δοκιμίου καθορισμένης γεωμετρίας κατά την διάρκεια της οποίας καταγράφεται η προκαλούσα επιμήκυνση  $\Delta l$ . Μελετάται η αντίσταση στις ελαστικές παραμορφώσεις (στιβαρότητα) και η αντίσταση τους στην θραύση (αντοχή). Η δοκιμή εφελκυσμού πραγματοποιείται σε ειδικές μηχανές που φέρουν αρπαγές για την συγκράτηση των δοκιμών, το ένα μέρος της παραμένει σταθερό ενώ το άλλο κινείται με σταθερή ταχύτητα. Φέρει όργανο μέτρησης της δύναμης (loadcell ή δυναμόμετρο) και όργανο μέτρησης της

επιμήκυνσης (επιμηκυνσιόμετρο). Δύναται να συνδεθούν με κατάλληλο πρόγραμμα για την επεξεργασία των μετρήσεων και τον πλήρη χειρισμό τους από τον Η/Υ. Εικόνα 8.5.α.



Εικόνα 8.5.α Μέθοδος εφελκυσμού με Η/Υ.

Οι συνθήκες μέτρησης είναι τυποποιημένες για να υπάρχει αντιστοιχία μετρήσεων. Για θερμοπλαστικά πολυμερή ISO 3167, ISO 572-2, ASTM D 638, για φιλμ ISO 527-3, ASTM D 882. Τα παραπάνω στάνταρ καθορίζουν τις διαστάσεις των δοκιμών, την ταχύτητα της δοκιμής, την ελάχιστη ακρίβεια των οργάνων μέτρησης (δυναμόμετρο-επιμηκυνσιόμετρο), την μεθοδολογία, την προετοιμασία των δοκιμών. Μερικές χαρακτηριστικές διατάξεις ποιοτικού ελέγχου πλαστικών δίνονται στην Εικόνα 8.5.β.



Δοκιμή εφελκυσμού σε φιλμ  
Εικόνα 8.5.β



Έλεγχος δύναμης αποκόλλησης



Θλίψη μπουκαλιών

- 2) **Δοκιμή αντοχής σε κρούση (Impact Test):** Με την δοκιμή αυτή προσδιορίζεται η αντοχή ενός υλικού κατά τη κρούση, δηλαδή να απορροφά την ενεργεια ενός, υψηλής ορμής κτυπήματος, χωρίς να θραύεται. Ο έλεγχος αυτός, της συμπεριφοράς των υλικών σε κρουστική φόρτιση είναι δύσκολο να τυποποιηθεί και για τον λόγω αυτό έχουν αναπτυχθεί διαφορές πρότυπες μέθοδοι προσδιορισμού της αντοχής σε κρούση. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι :
  - α) κρούση με εκκρεμές βάρους (Charpy/ Izod Impact test), που αφήνεται να χτυπήσει δοκίμιο του υλικού με μεγάλη ορμή, β) κρούση με τη μέθοδο πίπτοντας βάρους (Falling impact test), όπου ο προσδιορισμός της αντοχής σε κρούση στηρίζεται στην ελεύθερη πτώση μιας σφαίρας από κάποιο ύψους και στον προσδιορισμό της ενεργείας που απορροφάει το δοκίμιο του υλικού, μετά τη σύγκριση.
- 3) **Δοκιμή ελκυστικής κρούσης ( Tensile impact test):** Αποτελεί δοκιμή, που προκύπτει από το συνδυασμό των δυο παραπάνω μεθόδων και μελετάει την ελκυστική συμπεριφορά του υλικού, υπό συνθήκες κρούσης. Πιο συγκεκριμένα κατά τη μέθοδο αυτή, κατάλληλο δοκίμιο του υπό εξέταση υλικού, υποβάλλεται σε συνθήκες κρούσης, οι οποίες το αναγκάζουν να αστοχήσει εφελκύστηκα.
- 4) **Δοκιμή κάμψης (Flexural test) :** Με δοκιμές τέτοιου τύπου προσδιορίζεται η αντοχή ενός πλαστικού υλικού σε συνθήκες κάμψης. Ο προσδιορισμός αυτός, βασίζεται στην καταγραφή της αντίστασης που προβάλλει ένα δοκίμιο μεγάλου σχετικά μήκους, εναντία στην επιβολή καμπικών φορτίων καθέτων στον διαμήκη άξονα. Σημαντικά μεγέθη- ιδιότητες σε αυτή τη δοκιμή , είναι η μέγιστη αντοχή-τάση κάμψης, η τάση θραύσης κατά την κάμψη, η μέγιστη παραμόρφωση- βέλος κάμψης και το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη.
- 5) **Δοκιμές κόπωσης (Fatigue test):** Με δοκιμές τέτοιου τύπου, προσδιορίζεται η αντοχή ενός πλαστικού υλικού που η φόρτιση δεν είναι συνεχής, αλλά μεταβάλλεται περιοδικά συναρτήσει του χρόνου. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι ελέγχου της αντοχής σε κόπωση, προβλέπουν την εφαρμογή εναλλασσόμενων φορτίων εφελκυσμού-θλίψης ή κάμψεως.

## **8.6 ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΟ-ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΜΕΝΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ.**

- ο **ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΜΕΣΩ ΜΕΛΕΤΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ:** Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων και αντοχών κατά την διάρκεια τεχνητών δοκιμών θερμικής γήρανσης, είναι πιο συνηθισμένη πρακτική εκτίμηση της θερμικής σταθερότητας των πολυμερών. Ειδικά στην περίπτωση των ανακυκλωμένων πλαστικών, η εξασφάλιση υψηλών μηχανικών αντοχών, κατά τη θερμική γήρανση, είναι προαπαιτούμενο για τη χρήση τους σε υψηλής αξίας εφαρμογές. Στις περισσότερες περιπτώσεις η μελέτη της αντοχής ενός πλαστικού σε συνθήκες θερμικής γήρανσης, πραγματοποιείται με τον προσδιορισμό του χρόνου εμφάνισης ευθραυστότητας. Ο προσδιορισμός αυτός πραγματοποιείται με μια απλή δοκιμή κάμψης , η οποία επαναλαμβάνεται σε δοκίμια του υλικού, τα οποία υφίσταται διαδικασία θερμικής καταπόνησης (γήρανσης). Το τέλος της δοκιμής αυτής προσδιορίζεται από την οριστική θραύση των δοκιμών. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει μόνο ποιοτικά αποτελέσματα, αλλά είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας, της σταθεροποίησης πλαστικών εναντία στη θερμική γήρανση. Τέλος τονίζεται ότι στην περίπτωση θερμικής γήρανσης η περισσότερο ευαίσθητη ιδιότητα είναι η ελκυστική παραμόρφωση θραύσης, της οποίας οι μεταβολές επιτρέπουν τον προσδιορισμό της έκτασης της θερμό-οξειδωτικής υποβάθμισης.

- **ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΜΕΣΩ ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΝΑΡΞΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ:** Η μελέτη της θερμικής σταθερότητας των πολυμερών, μπορεί να πραγματοποιηθεί εναλλακτικά με προσδιορισμό του χρόνου έναρξης της οξείδωσης. Ο χρόνος αυτός, είναι χαρακτηριστικός για τα πλαστικά και όπως είναι φυσικό ο προσδιορισμός του είναι ιδιαίτερα σημαντικός στην περίπτωση των ανακυκλωμένων πλαστικών, αφού αποτελεί ένδειξη της αντοχής τους εναντίον στη θερμό-οξειδωτική υποβάθμιση. Η αυτό-οξείδωση των πολυμερών είναι εξώθερμη διαδικασία και χαρακτηρίζεται από μια περίοδο έναρξης, μικρή ή μεγάλη, ανάλογα με τη θερμική σταθερότητα του πολυμερούς. Οι θερμό-αναλυτικές μέθοδοι: DCS (Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης) και DTA (Διαφορική θερμική ανάλυση) αποτελούν τις πιο διαδομένες μεθόδους προσδιορισμού του χρόνου έναρξης οξείδωσης των πλαστικών.
- **ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥ:** Η μελέτη της απορρόφησης οξυγόνου από τα πλαστικά, έχει περιγραφεί από πολύ νωρίς ως μέθοδο εκτίμησης της θερμό-οξειδωτικής τους σταθερότητας. Με το προσδιορισμό της απορρόφησης οξυγόνου από ένα πλαστικό, μπορεί να εκτιμηθεί η πιθανή διάρκεια ζώνης τους, καθώς και πληροφορίες για την αποτελεσματικότητα των συστημάτων σταθεροποίησης που χρησιμοποιούνται. Η συνηθισμένη τεχνική, που εφαρμόζεται είναι ο προσδιορισμός του χρόνου απορρόφησης οξυγόνου από ένα συγκεκριμένο πολυμερές σε διαφορές θερμοκρασίες.

## 8.7 ΠΗΓΕΣ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΓΙΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ

Η απαίτηση αξιοπιστίας στη χρήση των ανακυκλώσιμων πλαστικών, απαιτεί καθορισμό προτύπων μηχανολογικών και τεχνολογικών προαπαιτήσεων και μεθόδους δοκιμής και χρήσης αυτών. Αυτές οι συγκεκριμενοποιήσεις- προτυποποιήσεις μπορεί να απευθύνονται σε όλη την βιομηχανία του εν λόγω κλάδου, ή να είναι για συγκεκριμένους βιομηχανικούς κλάδους.

Δεδομένου ότι το σύνολο των προτυποποιήσεων είναι γιγάντωνες, δεν έχει γίνει απόπειρα να συγκεντρωθούν όλα μαζί σε ένα εγχειρίδιο αναφοράς, το μονό που υπάρχει είναι ένα σύστημα εύρεσης που διαφέρει από οργανισμό σε οργανισμό προτυποποίησης.

Μερικοί τέτοιοι οργανισμοί είναι :

- American National Standard Institute (ANSI).
- International standard Organization (ISO).
- German DIN standard (DIN).
- Association of plastic Manufactures in Europe (APME).
- British standard Institute (BSI).
- American Society for testing and Materials (ASTM).
- Society for plastic Industry (SPI).
- Ελληνικός Οργανισμός Τυποποίησης (ΕΛΟΤ).

Τέλος ιδιαίτερη έμφαση δίνεται τα τελευταία χρονιά και στην ερευνά και βελτίωση τεχνολογικών χαρακτηριστικών στο τομέας επεξεργασίας και μορφοποίησης πλαστικού με υψηλά ποιοτικά στάνταρ. Ένα τέτοιο δίκτυο είναι το Ευρωπαϊκό Εικονικό Ινστιτούτο Πλαστικού (European Virtual Institute on Plastic Processing-Eurovipp) χρηματοδοτούμενο από το πρόγραμμα GROWTH-FP5. Το δίκτυο ιδρύθηκε από 13 μέλη προερχόμενα από 12 χώρες της κοινότητας, με τη συμμετοχή κορυφαίων ερευνητικών κέντρων, Πανεπιστημίων από όλη την Ευρώπη εξειδικευμένα στον τομέας επεξεργασίας – μορφοποίησης πλαστικού.

<b>Ιδρυτικά μέλη του Δικτύου</b>		<b>Χώρα</b>
The Production Engineering Research Association of Great Britain (Συντονιστής)	PERA	ΗΝΩΜΕΝΟ ΒΑΣΙΛΕΙΟ
Faunhofer Technology Development Group	TEG	ΓΕΡΜΑΝΙΑ
AIMPLAS Instituto Tecnológico del Plástico	AIMPLAS	ΙΣΠΑΝΙΑ
D'Appolonia SpA	D'App	ΙΤΑΛΙΑ
Crif Wallonie	CRIF	ΒΕΛΓΙΟ
The National Institute of Technology	TI	ΝΟΡΒΗΓΙΑ
The Technical Research Centre of Finland	VTT	ΦΙΝΛΑΝΔΙΑ
Materials Ireland	MI	ΙΡΛΑΝΔΙΑ
Netherlands Organisation for Applied Scientific Research	TNO	ΟΛΛΑΝΔΙΑ
ΕΛΚΕΔΕ-Κέντρο Τεχνολογίας και Σχεδιασμού Α.Ε.	ΕΛΚΕΔΕ	ΕΛΛΑΔΑ
The Centre for Research & Innovation for Catalunya	CRIC	ΙΣΠΑΝΙΑ
IFP Sicomp AB	IFP	ΣΟΥΗΔΙΑ
Pole European de Plasturgie	PEP	ΓΑΛΛΙΑ

Κυριότεροι στόχοι του:

- Να βοηθήσει την Ευρωπαϊκή βιομηχανία του τομέας πλαστικού στην ανάπτυξη μιας αειφόρου, περιβαλλοντικά υπεύθυνης, οικονομικής ανάπτυξης. Μέσω ορθολογικής χρήσης πρώτων υλών, επενδύσεις σε ερευνά πάνω σε τεχνολογίες ανακύκλωσης.
- Να αυξήσει την ανταγωνιστικότητα των Ευρωπαϊκών επιχειρήσεων.

Εκπρόσωπος του δικτύου Euroripp στην Ελλάδα είναι το ΈΛΚΕΔΕ, Κέντρο Τεχνολογίας και Σχεδιασμού Α.Ε. Στον τομέα των πλαστικών έχει την δυνατότητα εκτέλεσης μεγάλου αριθμού φυσικών, μηχανικών, χημικών και άλλων δοκιμών σε πρώτες αλλά και ανακυκλώσιμες ύλες και τελικά προϊόντα του κλάδου. Ενώ παράλληλα παρέχεται τεχνική υποστήριξη για την επίλυση προβλημάτων ποιότητας, προδιαγραφών, κατασκευές.

Το εργαστήριο είναι διαπιστευμένο από το Εθνικό Συμβούλιο Διαπίστευσης (ΕΣΥΔ) σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN ISO 17025.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 8

### **Ελληνογλωσση Βιβλιογραφια.**

- 1) Μ.ΚΑΜΠΟΥΡΗΣ,"ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ",ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΕΜΠ1997

### **Ξένη Βιβλιογραφία**

- 2) H.ZWEIFEL,"STABILAZATION OF POLYMERIC MATERIALS",BERLIN ,1998
- 3) R.P.BROWN,"POLYMERIC TESTING"1993
- 4) K.T.GILLEN, "POLYMERIC DEGRADATION STABILITY",1989
- 5) S.H HAMID,"APPLIED POLYMER SCIENCE",1995
- 6) R. BROWN,"HANDBOOK OF PLASTIC TEST METHODS",LONDON 1981
- 7) "STANDARD TEST METHODS FOR TENSILE PROPERTIES", ANNUAL BOOK OF ASTM.

## **ΕΝΟΤΗΤΑ Δ:**



## **ΚΕΦΑΛΑΙΑ:**

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 (ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΚΒΟΛΗΣ ΜΕ ΕΜΦΥΣΗΣΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥ ΣΑΚΟΥ)**



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9**

# **ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΚΒΟΛΗ ΜΕ ΕΜΦΥΣΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΤΙΚΟΥ ΣΑΚΟΥ**

## 9.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη διάρκεια της παρούσας διπλωματικής, και στο πλαίσιο απόκτησης εμπειρίας και πρακτικής εξάσκησης, έγιναν επισκέψεις στη βιοτεχνία πλαστικών <<Μπεκυράς και Υιοί>>, η οποία χρησιμοποιεί την διεργασία παραγωγής εκβολής και εμφύσηση, για παρασκευή σάκων συσκευασίας και απορριμμάτων με την μέθοδο εκβολής με εμφύσηση.

### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΥΣΚΕΥΩΝ:

1. Εξωτερικός αναμικτήρας της Εταιρίας AINOS DTC-1000.
2. Σύστημα Εκβολέα της Εταιρίας PELTEC.Co.
3. Σύστημα Προώθησης με ραουλα Swansong SAL-B

#### ο Εξωτερικός αναμικτήρας :

Είναι διάταξη που μπορεί να ανάμιξη και μεταφέρει υλικό είτε είναι σε μορφή σκόνης είτε σε πελλετες. Ο τύπος DTC-1000 (Εικόνα 9.1.α) έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

Ισχύ Κινητήρα ανάμιξης KW	4,5
Ισχύ Κινητήρα τροφοδότησης υλικού KW	0,5
Ρυθμός τροφοδοσίας Kgr/h	1000
Χωρητικότητα Kgr	270



Εικόνα 9.1.α Αναμικτήρας AINOS

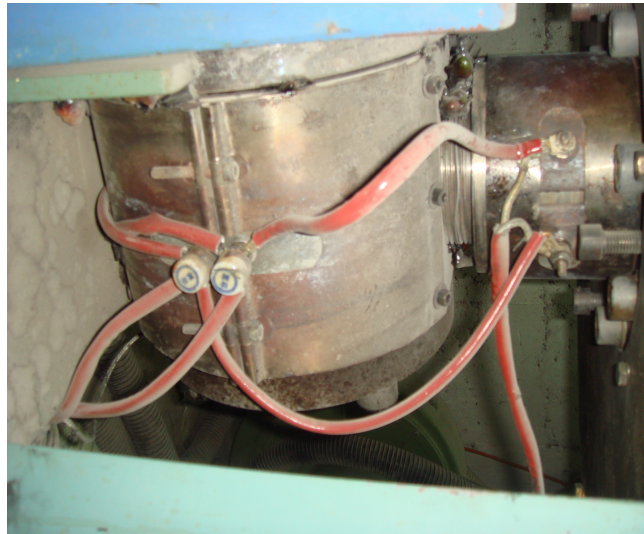
ο Το σύστημα του εκβολέα αποτελείται από:

- Κινητήρα: Η μονάδα της εταιρίας Demac ce, τύπος Y280S (Εικόνα 9.1.β), περιλαμβάνει τριφασικό κινητήρα περιστροφής, το οποίο παρέχει σταθερό ρυθμό περιστροφής, ανεξάρτητα από το φορτίο που επιβάλλεται και ποτενσιόμετρο για βηματική ρύθμιση των στροφών δίνοντας ένα εύρος λειτουργίας (160- 280) rpm. Ισχύος 54KW σε συχνότητα 60 Hz στροφών 1176. Η κίνηση μεταδίδεται μέσω κιβωτίου ταχυτήτων-μειωτήρα στροφών, από τον ηλεκτροκινητήρα στην άτρακτο κοχλία με σχέση μετάδοσης  $i=10,75$ .



Εικόνα 9.1.β Κινητήρας Demac ce

- Ρυθμιστικό-καταγραφικό σύστημα: Το σύστημα αποτελείται από κονσόλα ρύθμισης και ελέγχου της θερμοκρασίας στις 4 ζώνες θέρμανσης της Siemens Relay control (ηλεκτρικές αντιστάσεις 11 KW) και ψύξης (blowers) του εκβολέα και στη μήτρα εκβολής.(Εικόνα 9.1.γ).  
Εικόνα 9.1.γ Σύστημα ρύθμισης θερμοκρασίας εκβολέα.
- Εκβολέα PELTEC τύπου Dennis YP3: Ο εκβολέας έχει εσωτερική διάμετρο  $D=80\text{mm}$  και μήκος  $25D$ . Κάθε ζώνη διαθέτει ξεχωριστό θερμοστοιχείο ρύθμισης και σύστημα ψύξης με αέρα. Ο κοχλίας είναι δοσιμετρικού τύπου με τρεις ζώνες και συνολικά 36 σπείρες, τροφοδοσία τήξης και δοσιμετρίας με αντίστοιχα μήκη  $L1=10D$ ,  $L2=3D$ ,  $L3=12D$ . Στην έξοδο του κυλίνδρου υπάρχει βιδωτή απόληξη για την προσαρμογή φίλτρου και μήτρας πλευρικής τροφοδοσίας διαμέτρου  $75\text{mm}$ .(Εικόνα 9.1.δ)



Εικόνα 9.1.δ Διάταξη μήτρας πλευρικής τροφοδοσίας

Το πολυμερές που αποτελούσε την πρωτογενή ύλη ήταν πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας LDPE της EXXON MOBIL, πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας HDPE και γραμμικό πολυαιθυλένιο LLDPE της BASELL. Το μίγμα ήταν 25/75 και ανάλογα τις συνθήκες της εκάστοτε παραγωγής προστίθετο σε αυτό ανακυκλωμένο πολυαιθυλένιο το οποίο ήταν μέρος του αποβλήτου της παραγωγής του (product scrap) σε ποσοστό 12-18%.

Το ποσοστό σε ανακυκλώσιμο αυξανόταν όταν η κατάσταση του φίλτρου ήταν άριστη (καθαρισμένο στην εκκίνηση κύκλου παραγωγής του οποίου η συχνότητα είχε διάρκεια 4-5 μέρες) σε περίπτωση που παρατηρώ έλλειψη σταθερότητας της μεμβράνης γινόταν διόρθωση με σταδιακή προσθήκη γραμμικού πολυαιθυλενίου σε ποσοστό 3-12% το αυξανόταν με ρυθμό 3% ανά την φορά .

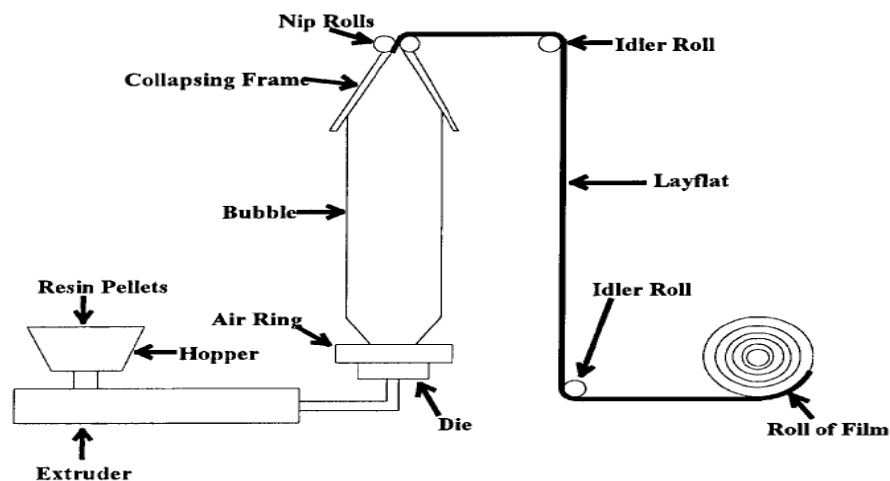
Προτάθηκε στην εταιρία να γίνει έλεγχος του ποσοστών προσθήκης ανακυκλώσιμου υλικού η στο οποίο ελεγχθήκαν τεχνικά χαρακτηριστικά της διαδικασίας εμβολής και μηχανικών ιδιοτήτων παραγομένου προϊόντος βάση του προτύπου ΕΛΟΤ EN 13592. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.

Φυσικά η εταιρία αποφεύγει χρήση ανακυκλώσιμου πολυαιθυλενίου από μάζα στερεών απορριμμάτων λόγω του επιζήμιου κόστους που επέφερε η συχνή διακοπή της παραγωγής για εξάρμωση, καθαρισμό και άρμωση μήτρας για τον καθαρισμό του φίλτρου. Ενδεικτικά η συχνότητα καθαρισμού του φίλτρου 3πλασιαζόταν με την χρήση ακαθάρτου ανακυκλώσιμου, παράλληλα με το υψηλό ρίσκο, να υπάρξει μέσα στη μάζα του ανακυκλώσιμου κανένα κομμάτι σκληρού υλικού (όπως γυαλιά) τα οποία θα μπορούσαν να προκαλέσουν φθορές στο κύλινδρο ή στο κοχλία. Έτσι παρόλο του υπερβολικά χαμηλού κόστους του ανακυκλώσιμου απορριμμάτων, ο περιορισμένος βαθμός καθαρότητας του και τεχνολογικών ιδιοτήτων του, αυξάνουν επικίνδυνα το επιχειρησιακό ρίσκο. Γι αυτό και η επιχείρηση χρησιμοποιούσε μονό το δικό της άχρηστο- απόβλητο παραγωγής το οποίο συνέλλεγε και έστελνε σε άλλη βιομηχανία για του γίνει μηχανική ανακύκλωση και να επιστραφεί συσκευασμένο σε πελλετές των 2-3 mm. Γεγονός που την έκανε και εναρμονισμένη με τον καινούργιο νομό 2939/01 (για εταιρίες παρασκευές πλαστικών).

Κατά τη παρούσα πρακτική εξάσκηση μου επισημανθεί από το χειριστή-τεχνίτη ότι η αύξηση του ποσοστού ανακυκλώσιμου εκτός από τον κίνδυνο αστάθειας της παραγωγής που εντοπίζεται με δυο τρόπους είτε με ρήξη της μεμβράνης φιλμ είτε με φραγμό του προϊόντος στα ράουλα προώθησης Επίσης επέφερε και μια ελαφρά αλλά αντιληπτή αστάθειας των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του προϊόντος όπως μείωση πάχους.

## 9.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΚΒΟΛΗΣ ΜΕ ΕΜΦΥΣΗ

Μια συνήθης γραμμή παραγωγής φιλμ με εμφύσηση (Σχήμα 9.2.α) αποτελείται: από τον μονοκόχλιο εκβολέα, μήτρα πλευρικής τροφοδοσίας, σύστημα ψύξης και πύργο ανυψώσης υλικού, σύστημα αέρος ψύξης, βοηθητικός εξοπλισμό ραουλα προώθησης, συσκευές ελέγχου ποιότητας υλικού. (Εικόνα 9.2.α).



Σχήμα 9.2.α Σχηματική παράσταση εκβολής με εμφύσηση.



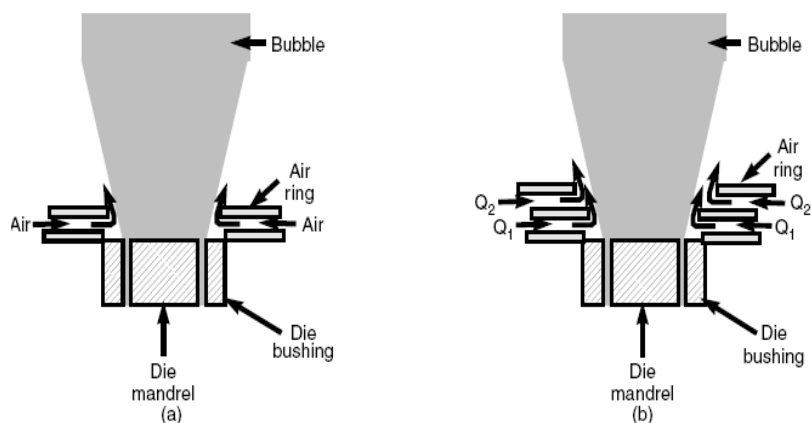
Εικόνα 9.2.α Ολοκληρωμένη διάταξη εκβολέα παραγωγής

Ακριβώς πάνω από την μήτρα υπάρχει ένα δαχτυλίδι αέρος όπου στέλνει ρεύμα αέρα εξωτερικά στη μεμβράνη (Εικόνα 9.2.β), εξασφαλίζοντας ότι το φιλμ έχει πλήρως στερεοποιηθεί όταν φτάνει στα ραουλά αγκυρωσής. Εφόσον περάσει από αυτά τυλίγεται γύρω από ένα ραουλό κατεργασίας (Εικόνα 9.2.γ).



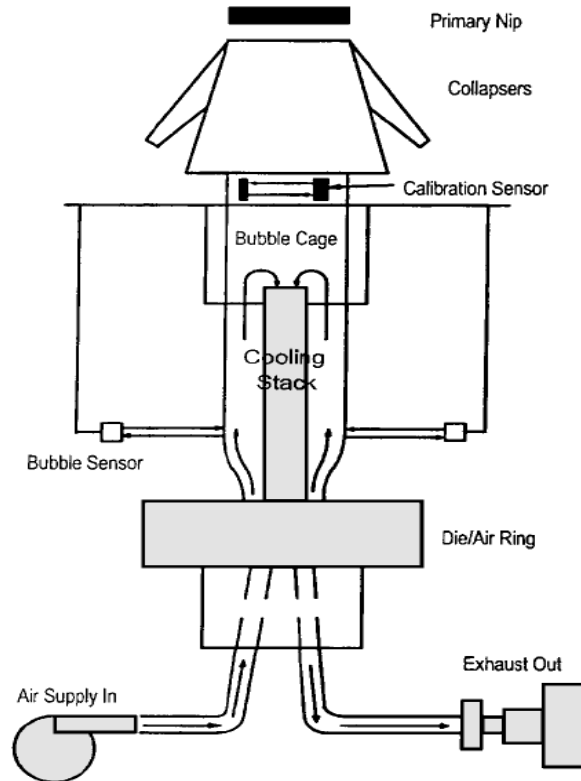
Εικόνα 9.2.β Δακτυλίδια αέρος μήτρας εκβολής με εμφύσηση

Το σύστημα ψύξης εξωτερικής μεμβράνης "φούσκας" μπορεί να είναι είτε μόνου δακτυλιδιού αέρος είτε διπλού δακτυλιδιού αέρος (Σχήμα 9.2.β). Το μόνου χείλους δακτυλιδιού ψύχει το εξωτερικό χρησιμοποιώντας ρεύμα αέρα υψηλής ταχύτητας. Η ψύξη μπορεί να βελτιωθεί αυξάνοντας την ροή αέρα είτε κάνοντας χρήση ρεύματος χαμηλής θερμοκρασίας. Φυσικά τα ρεύματα υψηλής ταχύτητας λόγω τυρβώδους χαρακτήρα τους αποσταθεροποιούν την μεμβράνη. Γι αυτό η πιο ικανοποιητική είναι η χρήση διπλού δάχτυλου αέρος, όπου ρεύμα αέρα χαμηλής ταχύτητας ρέει στο κατώτερο δακτυλίδι παροχής  $Q_1$  σταθεροποιώντας την μεμβράνη και λειτουργώντας και ως λιπαντικό. Σε αντίθεση το ρεύμα αέρα  $Q_2$  του ανώτερου δακτυλικού είναι υψηλότερης ταχύτητας το οποίο ψύχει το τήγμα. Καθώς το  $Q_2$  είναι μεγαλύτερης τάξης μεγέθους από το  $Q_1$ , έχει σαν αποτέλεσμα η διάταξη δακτυλιδιού αέρος με διπλό χείλος να παρέχει μεν υψηλή ταχύτητα εισόδου αλλά χωρίς ανεπιθύμητους στροβιλισμούς.



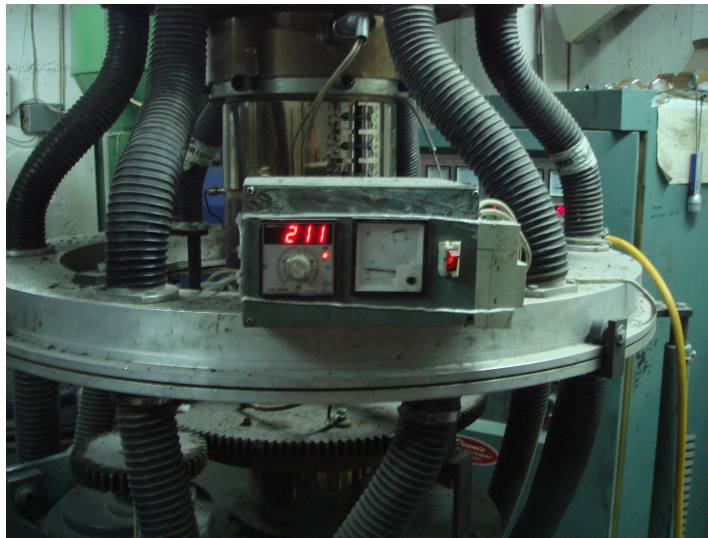
Σχήμα 9.2.β Σύστημα εξωτερικής ψύξης λεπτότειχης μεμβράνης.

Η εσωτερική ψύξη φούσκας επιτυγχάνεται με εισαγωγή ρεύματος αέρα από το πυρήνα μήτρας. Φυσικά το ρεύμα αυτό απαιτεί αυτοματοποιημένο έλεγχο της πίεσης, έτσι ώστε να μπορούμε να έχουμε αύξηση της παραγωγής, γρηγορότερη εκκίνηση παραγωγής και καλύτερο έλεγχο γεωμετρίας λεπτότοιχης μεμβράνης και κατά προέκταση ιδιοτήτων αυτής.(Σχήμα 9.2.γ).



Σχήμα 9.2.γ Σύστημα εσωτερικής ψύξης λεπτοτοιχης μεμβράνης

Δεδομένου του γεγονότος ότι το πάχος του φουσημένου φιλμ δεν είναι ποτέ ικανοποιητικής κατανομής, γίνεται προσπάθεια οι ζώνες εμφύσησης να κατανέμονται περιφερειακά σε ομοιόμορφο τόξο εμφύσησης σε όλο το εύρος του δάχτυλου, και αν είναι δυνατόν να υπάρχει διάταξη που επιφέρει σχετική περιστροφή δάχτυλου αέρος ως προς την μήτρα και, ώστε να αποφεύγονται ασθενές περιοχές στην εξωτερική μεμβράνη φιλμ "βαθουλώματα" (τοπικές περιοχές μείωσης πάχους). Αυτό το σύστημα προσφέρει βέλτιστη ποιότητα υλικού στις πολυολεφίνες αλλά αυξάνει το κόστος εγκατάστασης και συντήρησης. Συνήθως λόγω κατασκευαστικών περιορισμών ο δαχτύλιος αέρα δεν περιστρέφεται αλλά ολισθαίνει διαγράφοντας κυκλικό τόξο εύρους +/- 27°.(Εικόνα 9.2.γ)



Εικόνα 9.2.γ Σύστημα μετάδοσης μέσω σερβοκινητήρα που επιτρέπει ολίσθηση δακτυλίου αέρος .

Επίσης τα ραουλά δίπλωσης μπορεί να φέρουν σερβοκινητήρα που να τους δίνει επίσης τη δυνατότητα περιοδικής εγγραφής τόξων.

Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στο ύψους απόψυξης της γραμμής παραγωγής (froze height). Αυτή είναι μια ζώνη δαχτυλοειδούς σχήματος στην οποία το φιλμ εμφανίζεται χαμηλότερη κατά πολύ θερμοκρασία από την συνήθη θερμοκρασία οπού το υλικό είναι ευκατεργάστο και αυξημένα ποσοστά κρυσταλλοποίησης. Στην περίπτωση οπού δεν είναι ευδιάκριτη θεωρείται ως η περιοχή (ζώνη) οπού η φούσκα επιτυγχάνει τη μεγαλύτερη δυνατή διάμετρο κατεργασίας (Εικόνα 9.2.δ).



Εικόνα 9.2.δ Ύψος απόψυξης

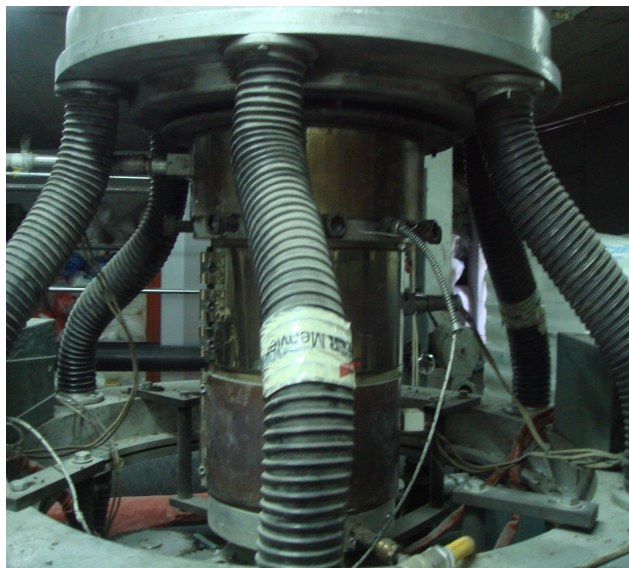
Επίσης κατά την παραγωγή δίνεται έμφαση σε διαφόρους ελέγχους της κατεργασίας ανάλογα με την ιδιομορφία της γραμμής παραγωγής για την επίτευξη όσον το δυνατόν ομαλότερης παραγωγής με τεχνολογικά χαρακτηριστικά εντός προδιαγραφών:

- Στην εκβολή εμφύσησης γίνεται προσπάθεια διατήρησης της θερμοκρασία κυλίνδρου σε χαμηλά επίπεδα με σχετικά υψηλούς ρυθμούς παραγωγής και σταθερής γραμμής ψύχους. Αυτό επιφέρει καλύτερες ιδιότητες, και αποφυγή είτε τυχόν θραύσης συνεχείας στο φιλμ, είτε εμφάνισης περιοχών με μη τηγμένο πολυμερές και άλλες τυχόν ανωμαλίες. Αν τώρα η



θερμοκρασία κυλίνδρου ή θερμοκρασία τήξης είναι υψηλή, έχουμε πτώση τους ιξώδους, με άμεσο αποτέλεσμα την απώλεια σταθερότητας φούσκας. Γι αυτό και απαιτείται συνεχής εποπτικός έλεγχος της θερμοκρασίας ώστε να είναι πάντα στα όρια που επιτρέπει το υλικό.

- Μέρος του ελέγχου θερμοκρασίας περιλαμβάνει εκτός από τον κύλινδρο εκβολέα και την μήτρα, η οποία δεν πρέπει να αποκλίνει της θερμοκρασίας της ζώνης δοσιμετρίας. Σε μήτρες με ξεχωριστό σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας για να εξαλειφθεί ο κίνδυνος ρήξης στην ροή τήγματος, γίνεται προσπάθεια ανύψωσης της θερμοκρασίας τους θερμού αέρα δακτυλιδιού χειλούς. Στην παρούσα διάταξη υπήρχαν δυο αντιστάσεις οι οποίες μέσω θερμοστάτη ρύθμιζαν την θερμοκρασία (Εικόνα 9.2.ε)



Εικόνα 9.2.ε Αντιστάσεις δακτυλιδιού αέρος

- Επίσης δεδομένου ότι το πάχος της μεμβράνης του φιλμ πρέπει να είναι ομοιόμορφο αλλά και να μεταβάλλεται ανάλογα με τις επιθυμίες της παραγωγής, υπάρχουν τα διάκενα της μήτρας όπου μεταβάλλονται. Η μη σωστή ρύθμιση του ανοίγματος μήτρας μπορεί να προκαλέσει ανομοιογένεια στην δομή του φιλμ, με αποτέλεσμα ανομοιόμορφη ψύξη και ανύψωση της γραμμής ψύχους εκτός επιτρεπτών ορίων. Τα συνήθη διάκενα μήτρας έχουν εύρος από 0,7-2,55 mm. Η ύπαρξη μεγάλων διακένων μήτρας επιφέρουν μικρή αύξηση παραγωγής, καθιστώντας τον έλεγχο πάχους και γραμμή ψύχους δυσκολότερη.
- Μια ακόμα παράμετρος ελέγχου είναι η γωνιά εισόδου του τήγματος στη μήτρα, καθώς έτσι έχουμε ένα μερικό έλεγχο στην πτώση πίεσης στην εξασκούμενη τάση εφελκυσμού, και αποφυγή ρήξης της συνεχής ροής τήγματος. Μικρότερες γωνιές εισόδου και πιο επιμήκης μήτρες επιτρέπουν μεγαλύτερο ποσοστό επαναφοράς στις διευθέτησης των μακροαλύσεων μετά από επεξεργασία, μειώνοντας την πιθανότητα της ρήξη της συνεχούς ροής τήγματος.
- Ο μεγάλης σημασίας είναι ο έλεγχος ρυθμού εκβολής ο οποίος πετυχαίνεται από εποπτεία της ταχύτητας περιστροφής του κοχλία και της πίεσης κατεργασίας. Χαρακτηριστικό της αύξησης της ταχύτητας περιστροφής του κοχλία είναι η αύξηση της παραγωγής και η μείωση του πάχους της μεμβράνης.
- Τέλος έμφαση δίνεται στη συμβατότητα του μεγέθους εκβολέα με την μήτρα.

Κεφαλαιώδους σημασίας είναι ο αέρας της επεξεργασίας που εισέρχεται διάμεσου μιας οπής διαμέτρου 6,5-12,5mm στον πυρήνα ή μανδύα της μήτρας. Η πίεση του ρεύματος του αέρα μπορεί να παίρνει τιμές εύρους από 0,7-34 MPa και χρησιμοποιείται για την διόγκωση της μεμβράνης φιλμ. Κατά την εκκίνηση παραγωγής, ή ανάγκη φιλμ διαφορετικού πάχους αυξάνει σταδιακά και σταθεροποιείται όταν επιτευχθεί η επιθυμητή διάμετρος εξασφαλίζοντας ομοιομορφία στο πάχος.

Μετά την έξοδο του τηγμένου υλικού από το διάκενο μήτρας, αυτό ανέρχεται κινούμενο προς τα πάνω πρώτου το ρεύμα εσωτερικού αέρα αρχίζει να διογκώνει το σωλήνα σε δαχτυλοειδή μεμβράνη "φούσκα". Αυτή η κατακόρυφη απόσταση, επιτρέπει το τήγμα να κρυώσει ελαφρά και να διευθετηθεί αξονικά. Επακόλουθο είναι όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η διαδρομή (stalk height), τόσο αυξάνεται η αντοχή μεμβράνης και στις δυο διαστάσεις:

1. Και στην αξονοσυμμετρική διεύθυνση μηχανής MD (Machine direction).
2. Η στην ακτινική διεύθυνση TD.

Η διαδρομή αυτή εξαρτάται από τις ιδιότητες υλικού και συνθήκες κατεργασίας. Τυπικά για LDPE η διαδρομή μικρή, ενώ για HDPE μεγάλη.

Όταν ο τηγμένος δακτύλιος διογκώνεται, τεντώνει το φιλμ σε διεύθυνση ακτινική. Ένα μέτρο αυτής της ακτινικής διόγκωσης της μεμβράνης είναι ο **ρυθμός εμφύσησης (BUR)**.

$$BUR = \frac{Db}{Dd} = \frac{0.637 W_{LF}}{Dd}$$

Όπου:

Db= Διάμετρος σταθεροποιημένης μεμβράνης.

Dd= Διάμετρος μήτρας πλευρικής τροφοδοσίας 75mm .

Τυπικές τιμές BUR είναι 2:1 αλλά στο HDPE μπορεί να φτάσει μέχρι 4:1. Σε σταθεροποιημένη ταχύτητα ανύψωσης, η αύξηση του BUR εκτονώνει περισσότερο την μεμβράνη και επιφέρει αύξηση πλάτους φιλμ σε διαξονική διεύθυνση στο χώρο και συνδράμοντας σε άμεση ψύξη. Όπως φαίνεται στο (Σχήμα 9.2.δ.) από διαγράμματα αντίστοιχης βιβλιογραφίας όσο λεπτότερο το φιλμ, τόσο μικρότερη και η αντοχή σε εφελκυσμό και διάτμηση τόσο σε ακτινική όσο και σε αξονική διεύθυνση. Παρόλα αυτά η ομοιόμορφη αύξηση διαξονικής διευθέτησης έχει σαν αποτέλεσμα περισσότερες μακροαλύσους πολυμερών να διευθετούνται σε ακτινική διεύθυνση. Αυτό ελαττώνει την αντοχή σε εφελκυσμό σε αξονική διεύθυνση, ενώ η διατμητική αντοχή ελαττώνεται περισσότερο στην ακτινική διεύθυνση.

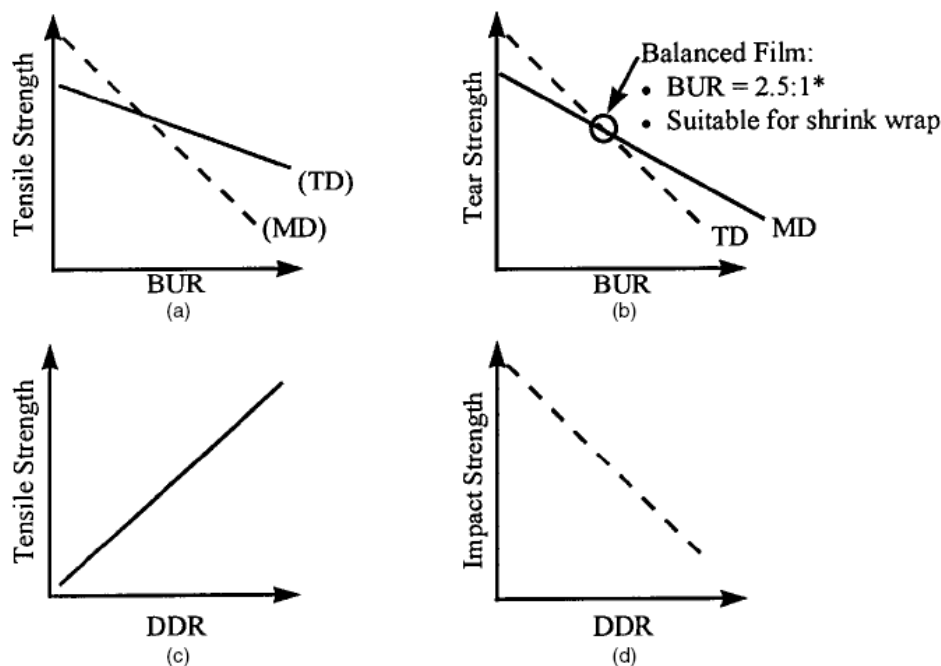
Αυξάνοντας την ταχύτητα ανύψωσης αυξάνει το μήκος του φιλμ αλλά μειώνεται το πάχος της μεμβράνης. Η αξονική διόγκωση της μεμβράνης του φιλμ περιγράφεται από το **Ρυθμός Διόγκωσης (Drawn Down Rate)**.

$$DDR = \frac{Wd}{HF * BUR}$$

Όπου:

HF= πάχος μεμβράνης 0,6 mm.

Wd= Διάκενο μήτρας 2mm.(Στις μήτρες πλευρικής τροφοδοσίας ρυθμίζεται με ρυθμιστικό κοχλία.).



Σχήμα 9.2.δ Η επίδραση του BUR: ι) στην αντοχή εφελκυσμού. ιι) αντοχή διάτμησης .και του DDR ομοίως ιιι),ιιιι)

Μιας και οι γρηγορότερες ταχύτητες είναι πιο επικερδές, γίνεται προσπάθεια να αυξηθούν στα επιτρεπτά όρια. Παρόλα αυτά ο ρυθμός ψύξης πρέπει να ταιριάζει με το ρυθμό ανύψωσης για να αποφεύγονται φραγμοί και αποσταθεροποίηση της μεμβράνης. Όπως φαίνεται στο (Σχήμα 1.3.δ ιι/ιιι) αυτό αυξάνει την αξονική αντοχή σε εφελκυσμό, αλλά μειώνει την αντοχή σε διάτμηση. Οι παραταγμένες μακρόαλυσοί διευθετούνται στο χώρο ευκολότερα και γι'αυτό η αντοχή σε κρούση του υλικού της μεμβράνης μειώνεται.

Ο ρυθμός ψύξης της φούσκας είναι βαρύνουσας σημασίας ώστε να επιτυγχάνεται η υψηλότερη ποιότητα φιλμ και να αποτρέπεται ο φραγμός στα ραουλά προώθησης. Γενικά ένας μεγάλος όγκος αέρα χαμηλής πίεσης προτιμάται από ένα σχετικά μικρό όγκο αέρα υψηλής πίεσης.

Το ύψος της γραμμής ψύξης (FLM frost line Height) ελέγχεται από το ρυθμό ψύξης, ρυθμό εκβολής, ταχύτητα ανύψωσης, και θερμοκρασία τήξης. Το προτεινόμενο ύψος γραμμής ψύξης είναι 2-3 διαμέτρους μήτρας και εντός των ( 200-450mm). Μεγάλο ύψος γραμμής ψύξης επιφέρει αργή ψύξη και ικανοποιητική κρυσταλλική ανάπτυξη, άρα φιλμ πιο ανθεκτικά, και ελαχιστοποιώντας τα ελαττώματα επιφάνειας. Φυσικά μεγάλο ύψος γραμμής ψύξης έχει την τάση να φράζει το φιλμ στα ραουλά προώθησης, λόγω μη ικανοποιητικής ολίσθησης.

### 9.3 ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΕ ΜΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ ΜΕ ΚΥΜΑΙΝΟΜΕΝΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

Οι δοκιμές έγιναν σε μείγματα πρώτης ύλης HDPE / LDPE 75/25 με ανακυκλώσιμο απόβλητο παραγωγής (scrap) της επιχείρησης το πρώτο δείγμα είχε 12% και σταδιακά το αυξάναμε ανά 0,5% ,οι δοκιμές έγιναν η κάθε μια στην αρχή του κύκλου της παραγωγής της εν λόγω επιχείρησης γιατί τότε μειωνόταν ο κίνδυνος να έχουμε αστάθεια της μεμβράνης λόγω ακαθάρτου φίλτρου. Οι δοκιμές τερματιστήκαν όταν φτάσαμε στο ανώτατο ποσοστό προσθήκης ανακυκλώσιμου οπού εξασφαλιζόταν ο ημερήσιος κύκλος παραγωγής χωρίς αστάθεια μεμβράνης. Αυτό έγινε στο 14,5% προσθήκης οπού είχαμε ρήξη στη συνοχή της μεμβράνης το οποίο αντιμετωπίστηκε με σταδιακή προσθήκη γραμμικού πολυαιθυλενίου αρχικά 5% και εν συνεχεία άλλο 5% γιατί υπήρχαν ενδείξεις φραγμού του προϊόντος στα ραουλά προώθησης.

Στις άνωθι δοκιμές καταγραφήκαν:

Διάμετρος σταθεροποιημένης μεμβράνης (Db) και εν συνεχεία ο ρυθμός εμφύσησης (BUR) παρατηρήθηκε μια αύξηση του ρυθμού εμφύσησης ανάλογη του της σταδιακής αύξησης του ποσοστού ανακυκλώσιμου κάτι το οποίο μεταφράζεται σε ελάττωση της αντοχής σε εφελκυστικά και διατμητικά φορτία και στις δυο διευθύνσεις κάτι αναμενομενο. (Σχήμα 9.2.δ).

Εν συνεχεία υπολογίστηκε ο ρυθμός διόγκωσης (DDR) κρατώντας σταθερό το πάχος της μεμβράνης και το διάκενο της μήτρας. Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του ποσοστού ανακυκλώσιμου ελάττωσε το ρυθμό διόγκωσης το οποίο σημαίνει μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων του προϊόντος (Σχήμα 9.2.δ). Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε Laser αποστασιόμετρο STANLEY TLM100. (Μέγιστου σφάλματος 0.5%). Τα δείγματα παραγωγής ανάλογα με το ποσοστό ανακυκλώσιμου κωδικοποιήθηκαν με το γράμμα Α ακολουθούμενο με το ποσοστό ανακυκλώσιμου που περιείχαν.

Δείγμα παραγωγής	Διάμετρος σταθεροποιημένης μεμβράνης (Db)mm	Ρυθμός εμφύσησης (BUR)	Ρυθμός διόγκωσης (DDR)
A12	148	1,97	1,69
A12,5	151	2,01	1,65
A13	153	2,04	1,63
A13,5	155	2,06	1,61
A14	156	2,08	1,60
A14,5	162	2,16	1,54

Πίνακας 9.3.α

#### 9.4 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΟΚΙΜΗΣ ΣΑΚΩΝ ΣΥΛΛΟΓΗΣ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΜΕ ΚΥΜΑΙΝΟΜΕΝΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΟΥ

Τα δείγματα των έξι ομάδων παραγωγής με διαφορετικό ποσοστό ανακυκλώσιμου μπορεί να παρουσίασαν ένα ποσοστό μείωσης των μηχανικών ιδιοτήτων τους (ανάλογο του ποσοστού ανακυκλώσιμου) αλλά εντός των επιτρεπτών ορίων. Στη συνεχεία αφού τυλιχθήκαν σε ρολά (Εικόνα 9.4.α) οδηγήθηκαν στις εγκαταστάσεις κοπής όπου μεταποινήθηκαν σε σακουλές τύπου ανοικτού στομίου για μη επιλεκτική συλλογή μη επικινδύνων στερεών οικιακών απορριμμάτων ή βιομηχανικών δραστηριοτήτων (Εικόνα 9.4.β). Οι γεωμετρικές διαστάσεις υπολογιστήκαν με κανόνα SUUNTO και μικρόμετρο WESTWARD και έγιναν τυχαίες δειγματοληψίες από συγκεκριμένο αριθμό σακουλών από κάθε δείγμα παραγωγής, όπου και ελεγχθήκαν βάση του προτύπου ΕΛΟΤ EN 13592 :



Εικόνα 9.4.α Ρολά προϊόντος



Εικόνα 9.4.β Διαδικασία κοπής (τελική κατεργασία)

- **Ενεργό μήκος:** L (απόσταση από πυθμένα μέχρι το στόμιο την σακούλας, μετρούμενο μέσα στο σάκο). Οι προϊόν της παραγωγής αφού συλλέγει από τα ράουλα προώθησης σε ρολλά (Εικόνα 9.4.γ) οδηγούνται στα μηχανήματα κοπής. Τα όρια της απόκλισης της παραγωγής είναι  $L-2,5\% (\pm 27,5\text{mm})$  Η διαδικασία μέτρησης γίνεται σε τυχαίο δείγμα 10 σακουλών με κανόνα με ακρίβεια 1mm και εφόσον απλώσουμε το δείγμα σε επίπεδη επιφάνεια. Ως τελική τιμή πήρανε τον αριθμητικό μέσο ορό των μετρήσεων των δειγμάτων .(Πίνακα 9.4.α)



Εικόνα 9.4.γ Ρολό προϊόντος παραγωγής έτοιμο για κοπή

Δείγμα παραγωγής	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Αριθμητικός μέσος ορός
A12	1105	1102	1094	1104	1093	1095	1101	1100	1100	1104	1099,8
A12,5	1107	1117	1099	1100	1101	1097	1096	1100	1100	1101	1101,8
A13	1102	1099	1100	1104	1102	1102	1111	1105	1100	1104	1102,9
A13,5	1100	1112	1120	1100	1100	1101	1105	1096	1098	1107	1103,7
A14	1104	1098	1100	1112	1116	1114	1102	1100	1117	1100	1106,3
A14,5	1100	1097	1114	1101	1199	1117	1105	1102	1103	1109	1114,7

Πίνακα 9.4.α Ενεργό μήκος δειγμάτων από τις ομάδες παραγωγής

- **Ενεργό πλάτος:** P (εσωτερικό πλάτος σάκου, μετρούμενο με διπλώσεις ξεδιπλωμένες) Τα όρια απόκλισης της παραγωγής  $P-2,5 (\pm 17,5\text{mm})$ . Η διαδικασία μέτρησης αντίστοιχα έγινε σε τυχαίο δείγμα 10 σακουλών. Ως τελική τιμή θεωρήθηκε ο μέσος ορός των μετρήσεων των δειγμάτων.(Πίνακας 9.4.β).

Δείγμα παραγωγής	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Αριθμητικός μέσος ορός
A12	698	695	695	700	702	705	704	701	703	707	701
A12,5	705	706	692	703	694	693	705	700	698	700	699,6
A13	703	701	700	701	698	695	707	708	708	692	701,3
A13,5	701	708	700	705	703	702	696	694	709	708	702,6
A14	705	695	696	694	700	703	705	691	699	695	698.5
A14,5	698	692	708	701	694	699	696	701	703	700	699,2

Πίνακας 9.4.β Ενεργό πλάτος δειγμάτων από τις ομάδες παραγωγής

Οι τεχνολογικές απαιτήσεις τους καθορίζονται από των αριθμητικό ποσοστό σακών που αντέχουν τις συνθήκες καταπόνησης της αντίστοιχης δοκιμής από συγκεκριμένο δείγμα. Συγκεκριμένα:

1. **Μέτρηση αντοχής σε διαρροή:** Η δειγματοληψία σε λιγότερο 5 τυχαία δείγματα σακούλας από την παραγωγή. Η δοκιμή περιλαμβάνει ένα σύστημα αγκύρωσης με συγκρατήρες, και προετοιμασία υγρού μίγματος δοκιμής από ένα μέρος νερού και ένα μέρος πριονίδι. Ο όγκος του μίγματος δοκιμής φαίνεται στον (Πίνακα 9.4.γ) που ακολουθεί.

	P≤520mm και L≤700mm	P>520mm και L>700mm
Νερό βρύσης	3 λίτρα	6 λίτρα
Νερό βρύσης και πριονίδι (σε αναλογία όγκου 50/50)	3 λίτρα	6 λίτρα

Πίνακα 9.4.γ Δειγματοληψία για αντοχή σε διαρροή.

Η Διαδικασία εκτέλεσης της δοκιμής είναι η εξής: ενώ έχουν πληρωθεί και στραγγιστεί οι σάκοι, δεν πρέπει να ανοιχτούν μέχρι τη στιγμή διεξαγωγής του τεστ. Πρώτα βάζουμε νερό βρύσης στον όγκο που πρέπει βάση γεωμετρικών διαστάσεων σακούλας και εν συνεχεία τοποθετούμε το σάκο από το άνω μέρος του στο σημείο στήριξης. Παρατηρούμε το σάκο για 5 min, για καμιά ένδειξη διαρροής. Αν υπάρχει μετρήστε το σύνολο των σταγόνων n σε ένα min. Αν οι n είναι λιγότερες ή ίσες με 20, η σακούλα περνάει το τεστ, ανά είναι περισσότερες των 20 των αριθμό συνεχίζουμε στο δεύτερο βήμα με την ίδια σακούλα. Τώρα το υγρό είναι μίγμα νερού–πριονίδι 50/50 και αντίστοιχα πάλι παρακολουθούμε καταγράφοντας τις πιθανές σταγόνες για ένα min. Αν είναι λιγότερες ή ίσες 20 των αριθμό, η σακούλα περνάει το τεστ, αν είναι περισσότερες των 20 των αριθμό ή όλο το νερό δραπετεύει κατά τα πρώτα 5 min, σάκος δεν συμμορφώνεται με τις προδιαγραφές. Στην δοκιμή που έγινε συλλεχθηκαν 5 σακουλές από κάθε ομάδα παραγωγής έγινε το πρώτο βήμα της δοκιμής με 6 λίτρα νερό βρύσης και είχαμε τα εξής αποτελέσματα (Πίνακα 9.4.δ). Και εν συνεχεία συνεχίζουμε στο δεύτερο βήμα με την ίδια σακούλα (Πίνακα 9.4.ε). Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του ανακυκλώσιμου στο προϊόν τόσο ελαττώνεται και η αντοχή σε διαρροή που είναι ένα μέτρο της αντοχής σε διακονικό εφελκυσμό. Ειδικά η ομάδα A14,5 στο δεύτερο βήμα άτευχε να πλήρει τις προδιαγραφές.

Δείγμα παραγωγής	1	2	3	4	5
A12	Καμιά διαρροή	Καμιά διαρροή	Καμιά διαρροή	Καμιά διαρροή	Καμιά διαρροή
A12,5	4 σταγόνες	Καμιά διαρροή	Καμιά διαρροή	Καμιά διαρροή	6 σταγόνες
A13	Καμιά διαρροή	8 σταγόνες	Καμιά διαρροή	8 σταγόνες	Καμιά διαρροή
A13,5	Καμιά διαρροή	10 σταγόνες	Καμιά διαρροή	Καμιά διαρροή	12 σταγόνες
A14	Καμιά διαρροή	15 σταγόνες	Καμιά διαρροή	Καμιά διαρροή	16 σταγόνες
A14,5	Καμιά διαρροή	17 σταγόνες	Καμιά διαρροή	18σταγόνες	Καμιά διαρροή

Πίνακα 9.4.δ Πρώτο βήμα δοκιμής αντοχής σε διαρροή.

Δείγμα παραγωγής	1	2	3	4	5
A12	Καμιά διαρροή	Καμιά διαρροή	Καμιά διαρροή	Καμιά διαρροή	Καμιά διαρροή
A12,5	6 σταγόνες	Καμιά διαρροή	Καμιά διαρροή	Καμιά διαρροή	10 σταγόνες
A13	Καμιά διαρροή	7 σταγόνες	Καμιά διαρροή	7 σταγόνες	Καμιά διαρροή
A13,5	8 σταγόνες	10 σταγόνες	Καμιά διαρροή	Καμιά διαρροή	15 σταγόνες
A14	Καμιά διαρροή	16 σταγόνες	Καμιά διαρροή	16 σταγόνες	16 σταγόνες
A14,5	Καμιά διαρροή	19 σταγόνες	20 σταγόνες	22 σταγόνες	Καμιά διαρροή

Πίνακα 9.4.ε Δεύτερο βήμα δοκιμής αντοχής σε διαρροή

**Μέτρηση αντοχής σε πτώση:** Τα επιτρεπτά όρια είναι αστοχία 3 σακουλών σε τυχαία δειγματοληψία 30 σακουλών. Αυτή η δοκιμή πρόκειται να καθορίσει την συνολική καταλληλότητα της σακούλας, όταν αυτή έχει πληρωθεί στο μέγιστο της ωφέλιμης χωρητικότητας με συγκεκριμένο φορτίο ανάλογα με τις γεωμετρικές διαστάσεις της σακούλας, (Πίνακας 9.4.στ), αν οι διαστάσεις της σακούλας εκτός εύρους περνούν τις αμέσως μεγαλύτερες. Η εν λόγω βιοτεχνία χρησιμοποιεί ως μέσο πλήρωσης LDPE πελλέτες πρώτης ύλης. Το ύψους ρίψης 1,2m +/- 0,01m σε επίπεδη μαλακή επιφάνεια.

Ενεργό πάχος (P) mm	Ενεργό Μήκος (L)mm	Αριθμός δειγμάτων	Φορτίο δοκιμής (Kgr)
$P \leq 520$	$L \leq 600$	6	3
$520 < P \leq 600$	$600 < L \leq 800$	12	6
$600 < P \leq 700$	$800 < L \leq 900$	20	10
$P \geq 700$	$L > 900$	36	18

Πίνακας 9.4.στ

Η διαδικασία της δοκιμής εκκινεί όταν πρώτα κάνουμε πλήρωση της σακούλας με το υλικό πλήρωσης, και εν συνεχεία την φουσκώνουμε ελαφρά και την κλείνουμε ερμητικά όσο είναι επιτρεπτό. Τοποθετούμε τη γεμάτη σακούλα στο στήριγμα της διάταξης δοκιμής σε τέτοια θέση ώστε ο πυθμένας της σακούλας να απέχει το απαιτούμενο ύψους από την επιφάνεια πρόσκρουσης κατά την ρίψη. Ρίχνουμε την σακούλα και κατόπι επιθεωρούμε για δάκρυα ή ρωγμές πριν την αφαίρεση του υλικού δοκιμής. Και καθορίζουμε αν οι μικρορωγμές επιτρέπουν την διόδο σφαιρών διαμέτρου μέχρι 38mm (για σακουλές μικρότερες ή ίσες  $P=520\text{mm}$ ) ή σφαιρών 61mm (για σακουλές μεγαλύτερες των  $P=520\text{mm}$ ). Συλλέξαμε τυχαία από τις έξι ομάδες προϊόντων 36 δείγματα σακούλας τα οποία πληρωθήκαν με 18 Kgr υλικού. Τα αποτελέσματα της δοκιμής φαίνονται στον (Πίνακα 9.4.ζ). Η τελευταία ομάδα είναι σχεδόν στο επιτρεπτό όριο. Όλες οι άλλες εντός ορίων δοκιμής.

Δείγμα παραγωγής	Τυχαίο δείγμα 36 σακουλών
A12	Καμιά αστοχία
A12,5	1 σακούλα (δάκρυα όχι αντιληπτές ρωγμές)
A13	Καμιά αστοχία
A13,5	1 σακούλα (μικρορωγμές)
A14	2 σακουλές (μικρορωγμές και μικρό-οπές)
A14,5	4 σακουλές (μικρορωγμές και οπές διαμέτρου και άνω των 61 mm)

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 9

### **Ελληνόγλωσση Βιβλιογραφία.**

- 1) 1.ΠΛΑΣΤΙΚΟΙ ΣΑΚΟΙ ΓΙΑ ΣΥΛΛΟΓΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΤΥΠΟΙ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΟΚΙΜΗΣ ΕΛΟΤ EN13592

### **Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία**

- 2) MANUAL FOR PELTEC EXTRUDER
- 3) VERTICAL IMPACT TEST BY DROPPING (ISO 224:1985)
- 4) DETERMINATION OF TENSILE PROPERTIES FOR FILMS (ISO 527-3)
- 5) R. BROWN,"HANDBOOK OF PLASTIC TEST METHODS",LONDON 1981
- 6) "STANDARD TEST METHODS FOR TENSILE PROPERTIES", ANNUAL BOOK OF ASTM.